Studien über Molekulargrößen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Werner Gabel

aus **Magdeburg.**

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Ostwald.

Leipzig, den 30. Juli 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Meinen lieben Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gleich zu Anfang der Arbeit gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. E. Beckmann

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung sowie für das mir stets in reichem Maße bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch

Herrn Privatdozenten Dr. C. Beck

und nicht minder

Herrn Privatassistenten Dr. O. Liesche

bin ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Inhalt.

Seite

A. Über die Molekulargrößen einiger nicht flüchtiger Stoffe . . 7

I. Molekulargewichtsbestimmungen anorganischer Verbindungen in Chinolin 7

1. Einleitung 7

2. Löslichkeit von Salzen in Chinolin 15

3. Reinigung und Eigenschaften des benutzten Chinolins . . 17

4. Ausführung der Untersuchungen 18

5. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung . . . 20

6. Die ausführbaren Bestimmungen von anorganischen Salzen 25

II. Über die Molekulargröße von Natriumstearat und Natriumpalmitat in Chinolin 36

III. Über die Molekulargröße des Indigo 43

1. Siedemethode 44

2. Gefriermethode 48

IV. Eisessig als Lösungsmittel für die Siedemethode . . 54

B. Über die Molekulargrößen einiger flüchtiger Stoffe 63

I. Über die Molekulargröße des Jods 69

1. In Benzol 70

2. In Tetrachlorkohlenstoff 76

3. In Chloroform 78

4. In Essigester 80

5. In Methylal 82

II. Eisessig in Benzol 85

Schlußbetrachtung 93

A. Über die Molekulargrößen einiger nicht flüchtiger Stoffe.

I. Molekulargewichtsbestimmungen anorganischer Verbindungen in Chinolin.

1. Einleitung.

Die von E. Beckmann ausgearbeiteten Methoden, mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes zu bestimmen, sind durch ihre einfache und praktische Handhabung für die Erforschung organischer Verbindungen unentbehrlich geworden. Sollen jedoch Molekulargrößen anorganischer Verbindungen nach den gleichen Methoden bestimmt werden, so stellen sich nicht selten Schwierigkeiten entgegen, die hauptsächlich in der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels liegen. Am naheliegendsten war natürlich die Verwendung des Wassers als des besten aller Lösungsmittel für anorganische Verbindungen. Allein die mit der Lösung Hand in Hand gehende elektrolytische bezw. hydrolytische Spaltung ließ es in den meisten Fällen[1]) nicht zur Anwendung kommen. Noch ungünstiger für die Bestimmung der Molekulargröße anorganischer Salze ist nach Walden[2]) das flüssige Schwefeldioxyd, das trotz guter elektrischer Leitfähigkeit der Lösungen höhere Molekulargewichte ergab, als diejenigen, die den nicht elektrolytisch dissoziierten Verbindungen entsprechen. Auch Antimontrichlorid, Arsentribromid, Phosphor-

[1]) Vergl. Landolt, 3. Auflage (1905), Tab. 163 und 164.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 39, 565 (1902).

trichlorid u. a. erweisen sich wegen ihrer dissoziierenden Eigenschaften nicht als besonders brauchbare Lösungsmittel. Besser eignen sich für den vorliegenden Zweck Brom, Phosphor, Phosphoroxychlorid, Schwefelsäure etc. Aber auch sie sind nicht imstande, allen Anforderungen zu genügen, und so sah man sich genötigt, nach anderen Lösungsmitteln Umschau zu halten.

Man ging hierbei von folgender Überlegung aus:

Die Lösungskraft des Wassers wird seiner Fähigkeit zugeschrieben, Hydrate zu bilden. Gleichzeitig ist nachgewiesen worden, daß die Funktion, die bei der Hydratbildung des Wassers dem Sauerstoff zufällt, in anderen Verbindungen auch durch Schwefel, Stickstoff etc. ausgeübt wird.

In der nachfolgenden Tabelle sind die bisher auf ihre Brauchbarkeit untersuchten Lösungsmittel und die in denselben gelösten anorganischen Stoffe zusammengestellt.

I. Anorganische Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Untersuchte anorgan. Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
Flüssiges Ammoniak	Kalammonium; Natrammonium	Joannis, Compt. rend. 115, 820, 1892.
Antimontribromid	$SbCl_3$; AsJ_3; $AsBr_3$	Garelli und Bassani, Rend. d. R. Acad. de Lincei 10, 1 sem. (5a) Heft 7, 255, Rom 1901.
Antimontrichlorid	SnJ_4; SbJ_3; AsJ_3; As_2O_3	Geib, Diss., Leipz. 1906.
„	$AsBr_3$; AsJ_3; $SbBr_3$; $SnCl_4$	Tolloczko, Bull. de l'Acad. d. Sciences de Cracovie. Journ. 1901.
„	KCl; KBr	— Z. ph. Ch. 30, 705, 1899.
„	S_8	— Chem. Centr. 1900, I, 989.
Arsentribromid	J_2; AsJ_3; $AsCl_3$; SnJ_4; $SbCl_3$; $SbBr_3$	Garelli und Bassani, Rend. d. R. Acad. de Lincei 10, 1 sem. (5a) Heft 7, 255, Rom 1901.
„	SnJ_4; SbJ_3; $SbCl_3$; $FeCl_3$	Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 371, 1902.
Arsentrichlorid	S_8; SnJ_4; SbJ_3; AsJ_3; As_2O_3	Geib, Diss., Leipz. 1906.

Lösungsmittel	Untersuchte anorgan. Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
Brom	Al_2Br_6; $SbBr_3$; $AsBr_3$; $SnBr_4$	Beckmann, Z. ph. Ch. 46, 864, 1903.
„	Al_2Br_6; S_2; S_2Cl_2	Geib, Diss., Leipz. 1906.
Flüssig. Chlor	S_8; S_2; S_2Cl_2; SCl_2	Geib, Diss., Leipz. 1906.
Magnesiumchlorid · $6H_2O$	KCl; NaCl; $MgSO_4$; K_2SO_4	van't Hoff und Dawson, Z. ph. Ch. 22, 598, 1897.
Natriumsulfat · $10H_2O$	NaCl; Na_2CO_3; Na_2CrO_4; Na_2HPO_4; $Na_2S_2O_8$	R. Löwenherz, Z. ph. Ch. 18, 70, 1895.
„	$KClO_4$; $NaClO_4$; KJO_4; $NaJO_4$; $KMnO_4$; $NaMnO_4$	Crafts, Journ. Chem. Soc. 1898, 593.
Phosphor	$(P_4H_2)_3$	Schenk und Buck, Berl. Ber. 37, 915, 1904.
„	S_8	A. Helff, Z. ph. Ch. 12, 196, 1893.
„	Se_8	Beckmann und Pfeiffer, Z. ph. Ch. 22, 615, 1897.
Phosphoroxychlorid	$FeCl_3$	Beckmann, Z. ph. Ch. 46, 864. 1903.
„	$SnCl_2$; Br; JCl_3; $FeCl_3$; $PtCl_4$; $AuCl_3$	Oddo, Gazz. chim. ital. 1901, II, 138.
„	SO_3; S_2O_6	Oddo, Gazz. chim. ital. 1901, II, 158.
Phosphortrichlorid	SnJ_4; SbJ_3; AsJ_3	Geib, Diss., Leipz. 1906.
Amorph. Schwefel	S_8	Smith und Holmes, Z. ph. Ch. 42, 469, 1902.
Schwefelchlorür	S_1; Se_1	Geib, Diss., Leipz. 1906.
Schwefelchlorid	S_2	Orndorf und Terasse, Amer chem. Journ. 18, 173, 1896.
Schwefeldioxyd	KJ; KCNS; NaJ; NH_4J; NH_4CNS; RbJ	Walden und Centnerzwer, Z. ph. Ch. 39, 565, 1902.
Schwefelsäure	B_4O_6; As_4O_6; As_2O_5; Mo_2O_6; Na_2SO_4; K_2SO_4; $Na_2S_2O_7$; $K_2S_2O_7$; $KHSO_4$	Beckmann, Z. ph. Ch. 53, 137, 1905.
Stickstoffperoxyd	N_2O_3	Ramsey, Z. ph. Ch. 5, 221, 1889.
„	HNO_3	Bruni und Berti, Gazz. chim. ital. 30, II, 151, 1900.
Wasser	H_3BO_3; HBO_2; $H_2B_4O_7$; $Na_2B_4O_7$	Kahlenberg und Schreiner, Z. ph. Ch. 20, 548, 1896.
„	K_2PtCl_6; einige Metallammoniakverbindungen	Petersen, Z. ph. Ch. 10, 580, 1892.

Lösungsmittel	Untersuchte anorgan. Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
Wasser	Br_2	Paterno und Nasini, B. B. 21, 2155, 1888.
„	$HgCl_2$; CdJ_2; H_3BO_3	Beckmann, Z. ph. Ch. 6, 467, 1890.
„	H_3BO_3	Rupp, Z. ph. Ch. 53, 695, 1905.
Zinn	Ni; Ag; Au; Cu; Tl; Na; Pd; Mg; Pb; Zn; Cd; Hg; Bi; Ca; Al; Jn	Heycock und Neville, Journ. chem. Soc. 1890, 376; Z. ph. Ch. 6, 190, 1890.
Zinnbromid	J_2; Br_2	Garelli, Att. Acc. Linc. Rend. (5)7^2, 27, 1898.
Zinntetrachlorid	S_8; SnJ_4; SbJ_3; AsJ_3	Geib, Diss., Leipz. 1906.

II. Organische Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Gelöste anorganische Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
Aceton	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
„	$CuCl_2$	Ley, Z. ph. Ch. 22, 81, 1897.
„	KJ; NH_4CNS; $HgCl_2$; NaJ	Jones, Amer. chem. Journ. 27, 16, 1902.
„	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Piccini, Zeitschr. anorg. Chem. 8, 115, 1895.
Acetonitril	$AgNO_3$	Kahlenberg, Journ. phys. Chem. 6, 45, 1902.
Acetophenon	J_2	Gautier und Charpy, Compt. rend. 110, 183, 1890.
Äthyläther	$HgCl_2$; $FeCl_3$; $ZnCl_2$; $SbCl_3$; $NO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Lespieau, C.r. d. l'Acad. des sciences 125, 1094, 1897.
„	J_2	Loeb, Z. ph. Ch. 2, 606, 1888.
„	J_2	Gautier und Charpy, Cpt. rend. 110, 183, 1890.
„	J_2	Nernst, Z. ph. Ch. 6, 16, 1890.
„	$AlCl_3$; $FeCl_3$	Beckmann, Z. ph. Ch. 46, 861, 1903.
„	$FeCl_3$	P. T. Müller, Cpt. rend. 118, 644, 1894.
Äthylalkohol	$FeCl_3$	Beckmann, Z. ph. Ch. 46, 861, 1903.
„	$FeCl_3$	P. T. Müller, Cpt. rend. 118, 644, 1894.
„	KJ; NaJ; NaBr; NH_4Br; $Ca(NO_3)_2$	Jones, Z. ph. Ch. 31, 136, 1899.
„	$HgCl_2$; LiCl; CdJ_2; NaJ	Beckmann, Z. ph. Ch. 6, 467, 1890.

Lösungsmittel	Gelöste anorganische Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
Äthylalkohol	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Oddo, Gaz. chim. ital. II, 1901, 222.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
„	$CuCl_2$	Ley, Z. ph. Ch. 22, 81, 1897.
„	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Piccini, Zeitsch. anorg. Chem. 8, 115, 1895.
Äthylen-bromid	$AsCl_3$	Raoult, Ann. chim. phys. 6, 2, 66, 1884.
„	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Gautier und Charpy, Compt. rend. 110, 183, 1890.
Äthylen-chlorid	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
Äthylsulfid	CuCl; CuBr; $SnCl_2$; $SnBr_2$; CdJ_2; $HgCl_2$; $HgBr_2$; HgJ_2	Werner, Zeitschr. anorg. Ch. 15, 30, 1897.
Ameisensäure	$AsCl_3$	Raoult, Ann. chim. phys. 6, 2, 66, 1884.
Amylalkohol	LiCl	Andrews und Ende, Z. ph. Ch. 17, 144, 1895.
Benzil	$FeCl_3$	Beckmann, Z. ph. Ch. 46, 864, 1903.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
Benzol	J_2	Gautier und Charpy, Compt. rend. 110, 183, 1890.
„	J_2; S_6; P_2	Paterno und Nasini, B. B. 21, 2155, 1888.
„	J_2; $POCl_3$; $POBr_3$; $PSCl_3$; S_2Cl_2	Oddo, Gaz. chim. ital. 1901, II, 222.
„	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
„	J_2	Popa, Diss., Leipz. 1903.
„	S_2Cl_2; $AsCl_3$; PCl_3; PCl_5; $SnCl_4$	Raoult, Ann. chim. phys. 6, 2, 66, 1884.
„	S_9	Orndorf und Terasse, Amer. chemic. Journal 18, 173, 1896.
„	S_6	Pryoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 642, 1902.
„	S_5 und S_{10}	Timofejeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 644, 1902.

Lösungsmittel	Gelöste anorganische Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
Benzol	SnJ_4	Geib, Diss., Leipz. 1906.
„	S_8	Aronstein und Meihuizen, Verh. K. A. v. W. Amsterdam 6, 3, 3, 1898.
Benzonitril	$HgCl_2$; HgJ_2; $AgNO_3$	Werner, Zeitschr. anorgan. Chem. 15, 30, 1897.
„	$HgCl_2$; HgJ_2; $AgNO_3$	L. Kahlenberg, Journ. phys. Chem. 6, 45, 1902.
Benzophenon	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
Bromoform	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
Chloroform	J_2; $POCl_3$; $SOCl_2$	Oddo, Gaz. chim. ital. 1901, II, 222.
„	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
„	J_2	Popa, Diss., Leipz. 1903.
„	S_6	Timofejeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 644, 1902.
Dimethyl-anilin	S_6	Pryoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 642, 1902.
Diphenyl	S_8	Orndorf und Terasse, Amer. chem. Journ. 18, 173, 1896.
Eisessig	S_2Cl_2; $AsCl_3$; $SnCl_4$; H_2S; SO_2; H_2SO_4; HCl	Raoult, Ann. chim. phys. 6. 2, 66, 1884.
„	LiCl	Ley, Z. ph. Ch. 22, 82, 1897.
„	LiCl	Zanninovich und Tessarin, Z. ph. Ch. 19, 255, 1896.
„	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2; Br_2	Paterno und Nasini, B. B. 21, 2155, 1888.
Essigester	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
„	J_2	Popa, Diss., Leipz. 1903.
Methylal	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
„	J_2	Popa, Diss., Leipz. 1903.
Methyl-alkohol	$CoCl_2$; $NiCl_2$; $MnCl_2$; $CuCl_2$; $HgCl_2$	Salvadori, Gaz. chim. ital. 26, I, 237, 1896.
„	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Piccini, Zeitschr. anorg. Chem. 8, 115, 1895.

Lösungsmittel	Gelöste anorganische Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
Methyl-alkohol	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
„	KJ; KBr; NH_4Br; $Ca(NO_3)_2$; NaJ; NH_4J	Jones, Z. ph. Ch. 31, 129, 1899.
Methylen-jodid	S_8; SnJ_2; AsJ_3; HgJ_2; SbJ_3; J_2	Garelli und Bassani, Gaz. chim. ital. 31, I, 407, 1901.
„	S_∞: Se_{10}: P_4: J_2	Beckmann, Z. ph. Ch. 46, 856, 1903.
Methylsulfid	$ZnBr_2$: $ZnCl_2$; ZnJ_2; $CuCl_2$; CuCl; CuBr; HgJ_2; $HgCl_2$; CdJ_2	Werner, Zeitsch. anorg. Chem. 15, 30, 1897.
Naphtalin	J_2; S_8	Hertz, Z. ph. Ch. 6, 358, 1890.
„	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	S_∞: S_7	Orndorf und Terasse, Amer. chem. Journ. 18, 173, 1896.
„	S_∞	Aronstein und Meihuizen, Verh. K. A. v. W. Amsterdam 6, 3, 3, 1898.
„	S_{8-9}	S. D. Gloss, Journ. of the phys. Chem. 2, 421, 1898.
Nitrobenzol	As_4O_6; S_8	Biltz, Z. ph. Ch. 19, 426, 1896.
„	$AlCl_3$; $AlBr_3$	E. P. Kohler, Amer. chem. Journ. 24, 383, 1900.
„	S_7 S_∞	Sakurai, Journ. chem. Soc. 1892, 989.
„	$AsCl_3$; $SnCl_4$	Raoult, Ann. chim. phys. 6, 2, 66, 1884.
Phenetol	S_∞	Orndorf und Terasse, Amer. chem. Journ. 18, 173, 1896.
Phenol	H_2O	Eykman, Z. ph. Ch. 4, 503, 1889.
„	S_8	Orndorf und Terasse, Amer. chem. Journ. 18, 173, 1896.
„	JK	Riesenfeld, Z. ph. Ch. 41, 350, 1902.
Propylalkohol	NaJ; LiCl	Schlamp, Z. ph. Ch. 14, 278, 1894.
Piperidin	AgCl; AgBr; AgJ; $AgNO_3$; $CdBr_2$; CdJ_2; $ZnCl_2$; $CoCl_2$	Werner, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 1, 1897.
Pyridin	$HgCl_2$; $HgBr_2$; HgJ_2; $Hg(CN)_2$; $KHgJ_3$; $AgNO_3$; $FeCl_3$	Walden und Centnerzwer, Z. ph. Ch. 55, 321, 1906.
„	$HgCl_2$; HgJ_2; $Hg(CN)_2$; $HgBr_2$; $AgNO_3$; Ag_2SO_4; AgCN; AgCNS	Schroeder, Z. anorg. Chem. 44, 1, 1905.

Lösungsmittel	Gelöste anorganische Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
Pyridin	$AgNO_3$	Speransky und Goldberg, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 32a, 797, 1900.
„	CuCl; CuBr; $CuCl_2$; CuCN; HgJ_2; $Hg(CN)_2$; $Pb(NO_3)_2$; $FeCl_2$; $FeCl_3$; $ZnCl_2$; $ZnBr_2$; $SnCl_2$; $SnBr_2$; CdJ_2; $AgNO_3$; $CoCl_2$; $CoBr_2$; $AlCl_3$	Werner, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 1, 1897.
Schwefelkohlenstoff	Al_2Br_6; Al_2J_6	E. P. Kohler, Amer. chem. Journ. 24, 383, 1900.
„	J_2; S_∞; $P_{(4-5)}$	Beckmann, Z. ph. Ch. 5, 76, 1890.
„	S_∞; P_4; P_4S_3	Helff, Z. ph. Ch. 12, 210, 1893.
„	J_2	Loëb, Z. ph. Ch. 2, 606, 1888.
„	J_2	Gautier und Charpy, Compt. rend. 110, 183, 1890.
„	S_6	Orndorf und Terasse, Amer. chem. Journ. 18, 173, 1896.
„	S_8	Barnes, Journ. of the phys. Chem. 3, 151, 1898.
„	S_8	Timofejeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 35, 644, 1902.
„	S_8	Aronstein und Meihuizen, Verh. K. A. v. W. Amsterdam 6, 3, 3, 1898.
Tetrachlorkohlenstoff	J_2; $POCl_3$; S_2Cl_2	Oddo, Gaz. chim. ital. II, 1901, 222.
„	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.
„	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
„	J_2	Popa, Diss., Leipz. 1903.
„	S_8	Oddo und Serra, Gaz. chim. ital. 29, II, 343, 1899.
Thymol	J_2	Kirchhoff, Z. ph. Ch. 51, 749, 1905.
p-Toluidin	H_2O	Eykman. Z. ph. Ch. 4, 503, 1889.
Toluol	S_6	Orndorf und Terasse, Amer. chem. Journ. 18, 173, 1896.
„	S_7	Aronstein und Meihuizen, Verh. K. A. v. W. Amsterdam 6, 3, 3, 1898.
Urethan	$SnCl_2$; $HgCl_2$; $AgNO_3$; $CdCl_2$; $ZnCl_2$; $SnCl_2$; Co_2Cl_4; Cu_2Cl_4	Castoro, Gaz. chimic. ital. 28, II, 317, 1898.
„	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.

Lösungsmittel	Gelöste anorganische Stoffe	Beobachter nebst Literaturangabe
m-Xylol	S_8	Orndorf und Terasse, Amer. chem. Journ. 18, 173, 1896.
„	S_{7-8}	Aronstein und Meihuizen, Verh. K. A. v. W. Amsterdam 6, 3, 3, 1898.
p-Xylol	J_2	Gautier und Charpy, Compt. rend. 110, 183, 1890.
„	J_2	Beckmann und Stock, Z. ph. Ch. 17, 107, 1895.

Ist auch, wie die Zusammenstellung ergibt, die Anzahl der bereits untersuchten organischen Lösungsmittel keine geringe mehr zu nennen, so erfreut sich doch nicht ein einziges unter ihnen ausgedehnterer Verwendbarkeit, da auch viele von ihnen teils dissoziierende, teils assoziierende Kraft besitzen. Die bei weitem größte Anzahl anorganischer Salze wurde in Pyridin bestimmt. Aber auch die Ergebnisse der Bestimmungen in diesem Lösungsmittel widersprechen sich häufig bei den verschiedenen Forschern, und es schien daher durchaus wünschenswert, nach weiteren Lösungsmitteln Umschau zu halten. Es wurde Chinolin gewählt, da einerseits eine organische Substanz von so hohem Siedepunkt noch nie für anorganische Körper verwandt war, und andrerseits weil der Umstand, daß Werner das Pyridin als sehr gutes Lösungsmittel bezeichnete, das gleiche für Chinolin vermuten ließ.

2. Löslichkeit anorganischer Salze in Chinolin.

Zuerst kam es darauf an, die Löslichkeit anorganischer Stoffe in Chinolin festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine große Zahl von Versuchen angestellt. Ergaben diese Prüfungen in einem Falle ein negatives Resultat, so wurde vielfach von der Untersuchung analoger Verbindungen unter Berücksichtigung ihres sonstigen chemisch gleichen Verhaltens abgesehen.

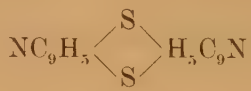
Es erwiesen sich ihrer zu geringen Löslichkeit wegen als zur Bestimmung in Chinolin ungeeignet:

Sämtliche Alkalisalze; sämtliche Erdalkalien; Zinnsulfür, Zinnsulfid, Zinnphosphat; Antimontrisulfid, Antimonpentasulfid, Antimontrioxyd, Antimonfluorid; Cadmiumsulfat; Zinkoxyd, Zinksulfat, Zinkcyanid, Zinkferrocyanid; Chromchlorid; Bleichromat, Bleichlorid; Silberchlorid; Ferrosulfat, Ferrisulfat; Nickelcyanid; Vanadinsäure, Thoriumnitrat; Rubidiumchlorid; Arsentrisulfid; Bleijodid; Borsäureanhydrid; Phosphorpentasulfid, Zinnchlorür; Tellur; Silbernitrat; Ammoniumnitrat; Bleinitrat; Wismuthchlorid; Eisenchlorür.

Genügend löslich dagegen waren:

Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkjodid; Cadmiumchlorid, -bromid, -jodid; Kupferchlorür; Cobaltchlorür, -bromür; Nickelchlorür, -bromür; Quecksilberchlorid; Jod; Eisenchlorid; Arsentrioxyd; Goldchlorid; Natriumplatinchlorid; Palladiumchlorid; Platinchlorür, Platinchlorid; Schwefel; Selen.

Trotzdem ergaben sich auch bei vielen von diesen Salzen Schwierigkeiten, die eine Bestimmung unmöglich machten. $HgCl_2$, J_2, $FeCl_3$, As_2O_3 schieden aus wegen ihrer zu niedrigen Sublimations- resp. Siedetemperatur, die unterhalb der des Chinolins liegt. Andere Salze wie $AuCl_3$, Na_2PtCl_6, $PdCl_2$, $PtCl_2$, $PtCl_4$ zersetzten sich bei der für die Untersuchung notwendigen Temperatur. Wieder andere wie Schwefel und Selen gingen mit dem Lösungsmittel unter Abspaltung von H_2S resp. H_2Se eine Verbindung ein. Die Vereinigung von Schwefel mit Chinolin dürfte identisch mit dem von Edinger[1]) erhaltenen Thiochinanthren sein, dem er die Formel



zuerkennt und das er durch Einwirkung von Chlorschwefel oder Schwefel auf Chinolin darstellt. Die Selen-Verbindung dürfte ein analoges Formelbild ergeben. Sie näher zu untersuchen, schien mir zu weit außerhalb des Rahmens meiner Arbeit zu liegen.

[1]) Journ. prakt. Chem. 56, 273 (1897); Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 33, 3, 3769 (1900).

3. Reinigung und Eigenschaften des benutzten Chinolins.

Das zu den Bestimmungen nötige Chinolin wurde von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen. Es ist in deren Preisliste als „Chinolin Kahlbaum“ bezeichnet. Um es von den letzten Spuren anhaftenden Wassers zu befreien, schlug ich verschiedene Wege ein.

Ein gutes Resultat ergab folgende Reinigungsmethode: 200 g Chinolin wurden mit 30 g fein gepulvertem Kaliumhydroxyd 3—4 Tage hindurch unter Abschluß von Licht und Luft sich selbst überlassen. Hierauf wurde es über aktiviertem Aluminium zweimal destilliert. wobei die jedesmal zwischen 232—233° C (754 mm) übergehende Fraktion aufgefangen wurde.

Zu einem gleich guten Ziele gelangte ich dadurch, daß ich zweimal destilliertes Chinolin ca. 14 Tage über Phosphorpentoxyd in einem Exsikkator bei Lichtabschluß stehen ließ und es erst kurz vor der jeweiligen Bestimmung über aktiviertem Aluminium destillierte.

Versuche, das Chinolin mit einem Strom trockener Luft zu entwässern, zeigten, daß es einer Zeitdauer von ca. 3 Wochen bedurfte, bis die letzte Spur von Feuchtigkeit beseitigt war. Aus diesem Grunde wurde von diesem Reinigungsverfahren für das zur Verwendung kommende Chinolin Abstand genommen.

Ein weiterer Versuch, nur noch Spuren von Wasser enthaltendes Chinolin durch Destillation über wenig metallischem Natrium zu trocknen, mißlang völlig. Es zeigte sich, daß Natrium zwar bei niedriger Temperatur auf Chinolin nicht einwirkte, daß aber die Flüssigkeit oberhalb des Schmelzpunktes des Natriums sich intensiv dunkelbraun färbte und im Fraktionskolben einen reichlichen, zähen, schwarzen Rückstand hinterließ, der nur mit Mühe durch konzentrierte Schwefelsäure herauszulösen war.

Das frisch destillierte Chinolin war bei allen in Anwendung gebrachten Trocknungsmethoden eine völlig farblose Flüssigkeit, die auch nach längerem Sieden oder wochenlangem Stehen nur einen sehr schwachen Stich ins Gelbliche zeigte. Auch der Siedepunkt blieb trotz der verschiedenen Arten der Reinigung der gleiche, nämlich 233° C.

4. Ausführung der Bestimmungen.

Die Untersuchungen wurden in einem gewöhnlichen Beckmannschen Apparat ausgeführt, bei dem wegen der hohen Siedetemperatur des Lösungsmittels der Rohransatz für den Kühler weggelassen wurde. Das Chlorcalciumrohr war an dem seitlichen Ansatz, der die Substanzeinfuhr erlaubt, angebracht und vermittelte die Verbindung mit dem Atmosphärendruck. Der verwendete Wärmemantel war sowohl im Durchmesser als auch in der Höhe bedeutend größer wie die sonst gebräuchlichen. Er überragte um 3 cm die Mündung des Rohres, das das Einführen der Substanz gestattet. Der Raum zwischen Siederohr und Mantel wurde dicht mit Asbest angefüllt. Es stellte sich bei den Bestimmungen heraus, daß hierdurch ein besserer Wärmeschutz erzielt wurde, als wenn der Mantel nur mit einer Glimmerplatte bedeckt ist, wie dies bisher bei der Verwendung mit niedriger siedenden Flüssigkeiten üblich war. Ein Gleiches hat auch bereits Beckmann[1]), bei seinen Untersuchungen in siedender Schwefelsäure gefunden. Das Beckmann-Thermometer wurde in einen Asbestpfropfen luftdicht eingeführt. Als Wärmequelle diente ein Bunsenbrenner mit aufgesetztem Schornstein.

In der Sorge um eine konstante Temperatur prüfte ich verschiedene diesbezügliche Versuche nach und möchte über die wichtigsten einiges berichten.

Jones[2]) sowie Innes[3]) konnten bei Untersuchungen in Pyridin keinen konstanten Siedepunkt erzielen. Sie erreichten ihn durch Anwendung eines Platinzylinders, der durch Innes nach oben konisch verjüngt wurde und sich so mit seinem engeren Ende möglichst dicht an das Thermometer anschloß, während das untere breite Ende in die den Boden der Kochröhre bedeckenden Glaskügelchen hineinragte. Hierdurch sollte ein Herabrieseln der wieder verdichteten Flüssigkeit an dem

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 53, 129 (1905).
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 31, 114 (1899).
[3]) Journ. Chem. Soc. London 79, 261 (1901).

Thermometer und ein eventuell dadurch bewirktes Abkühlen der Quecksilbersäule vermieden werden. Trotz dieser äußerst umständlichen Vorsichtsmaßregeln zeigte der Siedepunkt nach Innes doch erst eine zufriedenstellende Konstante, nachdem die Flüssigkeit die ganze Nacht gekocht hatte und durch einen besonderen Regulator der Gasdruck geregelt war.

Ich habe alle diese Angaben nachgeprüft und sie für Chinolin trotz des noch höheren Siedepunktes nicht bestätigt gefunden. Auch ohne Anwendung des Platinzylinders ergab sich bei Gebrauch viel einfacherer Mittel in weit kürzerem Zeitraume eine durchaus zufriedenstellende Konstante. Ich erzielte einen gleichmäßig hohen Siedepunkt durch Platintetraeder, die in gewissen Zwischenräumen in die siedende Flüssigkeit gebracht wurden. Ich arbeitete mit 60 Tetraedern, die zu je 10 in Abständen von etwa 10 Minuten in den Apparat getan wurden. Das Hinzufügen wurde so lange fortgesetzt, bis ein definitives Fallen der Quecksilbersäule nicht mehr stattfand. Von großer Bedeutung für die Erzielung einer konstanten Temperatur ist, wie auch Beckmann in seinen Berichten angibt, das Arbeiten mit genügend großer Flamme. Es stellte sich heraus, daß bei zu schwacher Heizquelle viel leichter eine Überhitzung eintrat, da dann die Flüssigkeit durch die zu spärlich aufsteigenden Bläschen nicht intensiv genug gemischt wurde.

Die Substanz wurde gewöhnlich in Form leicht komprimierter Pastillen dem Chinolin zugesetzt; bei schwer löslichen Substanzen wurde sie mit Hilfe eines langgestielten Löffels hineingetan, und der Glaslöffel solange den Dämpfen der Flüssigkeit ausgesetzt, bis die sich an ihm kondensierenden Tröpfchen die letzten noch anhaftenden Reste der Substanz herausgelöst hatten.

Bei der Berechnung der Bestimmungen machte auch ich die Beobachtung, daß bei sonstiger guter Übereinstimmung der Resultate das erste ziemlich aus dem Rahmen herausfiel. Ich ließ es daher unberücksichtigt und legte nur den Siedepunkt, der sich nach dem Hinzufügen der ersten Substanz einstellte, den Berechnungen zu Grunde. Bei der Feststellung der Konzentration der Lösung mußte natürlich auch die erste

Menge der Substanz in Betracht gezogen werden. In der Kolumne IV der folgenden Tabellen geben also die angeführten Zahlen die Gesamtkonzentrationen an.

5. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung von Chinolin.

Roland Scholl und Hans Berblinger[1]) haben bei ihren Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren sich bereits des Chinolins als Lösungsmittel bedient und die molekulare Siedepunktserhöhung bestimmt. Von der Ansicht ausgehend, daß je nach den Bedingungen, unter denen die Arbeit ausgeführt wird, geringe Schwankungen der Konstante eintreten, hielt ich es für nötig, die molekulare Siedepunktserhöhung neu zu bestimmen. Da nun die weiteren Versuche in ganz gleicher Weise angestellt wurden, glaube ich ein möglichst genaues Resultat erzielt zu haben.

E. Beckmann[2]) gibt an, die unbekannte molekulare Siedepunktserhöhung jedes beliebigen Lösungsmittels beziehungsweise von Mischungen solcher auf empirischem Wege zu bestimmen, und zwar einfach dadurch, daß zunächst ein Siedeversuch mit einem Körper von bekanntem Molekulargewicht ausgeführt wird.

Hing die Verwendung anorganischer Körper für die Siedepunktsmethode davon ab, ob sie genügend höher siedeten als Chinolin, so kam dasselbe auch für organische Substanzen in Betracht. Es konnten daher für die Bestimmung nur Substanzen in Frage kommen, die über oder gegen 400° C siedeten.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt.

Benzil

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$; M = 210; Fp. = 94°.

Das von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogene Präparat wurde zur abermaligen Reinigung fein pulverisiert

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 36, 3430 (1903).

[2]) Zeitsch. phys. Chem. 18, 473 (1895).

und in einem offenen Kolben unter häufigem Umschütteln mit seinem doppelten Gewichte reiner konzentrierter Salpetersäure zwei Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen, nach dem Erstarren von der Salpetersäure abfiltriert, mit Wasser mehrmals nachgewaschen, schließlich auf einem Tonteller abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert. Die abgeschiedenen Kristalle wurden an der Luft auf Filtrierpapier getrocknet; sie zeigten einen Schmelzpunkt von 94° C.

g Chinolin	g Substanz	Siedepunkts-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedepunkt des rein. Lsgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedep. u. d. Zufüg. d. I. Subst.
17,00	0,1642	0,282	0,97	61,31	—
17,00	0,3534	0,573	2,08	57,88	54,91
17,00	0,5324	0,849	3,13	56,93	54,98
17,00	0,7749	1,220	4,56	56,21	54,83
16,50	0,2178	0,338	1,32	53,77	—
16,50	0,4423	0,698	2,68	54,68	55,59
16,50	0,6703	1,055	4,06	54,53	54,90
16,50	0,9451	1,484	5,72	54,41	54,60
17,50	0,2230	0,332	1,27	54,71	—
17,50	0,4716	0,716	2,70	55,80	56,77
17,50	0,7592	1,148	4,33	55,57	55,93
17,50	1,0130	1,522	5,78	55,22	55,36

Gefundene molekulare Siedepunktserhöhung im Mittel = 55,32.

Benzoïn

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_5$; M = 212; Fp. = 134°.

Das verwendete Benzoïn war nach folgender Vorschrift hergestellt: 10 g Benzaldehyd wurden mit 20 g Alkohol vermischt, mit einer Lösung von 2 g Cyankalium in 5 ccm Wasser

versetzt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade eine Stunde lang gekocht. Hierauf wurde die heiße Lösung in ein Becherglas umgegossen. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit etwas Alkohol nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Schließlich wurde das so erhaltene Benzoïn nochmals aus wenig Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 134° C.

g Chinolin	g Substanz	Siedepunktserhöhung	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedepunkt des rein. Lsgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedep. u. d. Zufüg. d. I. Subst.
15,00	0,1648	0,284	1,099	54,80	—
15,00	0,3870	0,676	2,580	55,55	56,10
15,00	0,6078	1,066	4,052	55,57	56,14
15,00	0,8390	1,473	5,593	55,83	56,08
15,00	0,2718	0,482	1,812	56,39	—
15,00	0,5456	0,962	3,637	56,07	55,75
15,00	0,7732	1,359	5,155	55,89	55,62
15,00	1,0134	1,779	6,756	55,83	55,62
15,12	0,2222	0,427	1,469	61,76	—
15,12	0,4298	0,792	2,836	59,12	56,40
15,12	0,6946	1,254	4,594	57,92	56,17
15,12	0,9868	1,770	6,526	57,55	56,36

Der Mittelwert der molekularen Siedepunktserhöhung ist: 56,03.

Anthrachinon

$C_{14}H_8O_2$; M = 208; Fp. = 277°; Sp. = 384°.

Das von der Firma Kahlbaum, Berlin, bezogene Präparat wurde nach dem Pulverisieren durch Dekantieren mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und schließlich aus wenig Eisessig umkristallisiert. Die langen farblosen Nadeln schmolzen bei 277° C.

g Chinolin	g Substanz	Siedepunktserhöhung	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedepunkt des rein. Lsgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedep. u. d. Zufüg. d. I. Subst.
19,05	0,2280	0,447	1,20	77,63	—
19,05	0,4708	0,788	2,48	66,32	55,65
19,05	0,8252	1,294	4,35	62,13	56,20
19,05	1,2218	1,878	6,41	60,90	57,05
17,82	0,1392	0,335	0,78	89,20	—
17,82	0,3624	0,685	2,04	70,06	58,12
17,82	0,6292	1,090	3,52	64,21	57,11
17,82	1,0026	1,670	5,62	61,74	57,31
17,11	0,2396	0,324	1,40	48,12	—
17,11	0,5568	0,838	3,26	53,56	57,67
17,11	0,9208	1,399	5,39	54,07	56,16
17,11	1,2186	1,863	6,73	54,41	55,95

Das Mittel für die molekulare Siedepunktserhöhung ist: 56,80.

Phenanthrenchinon

$C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4$; M = 208°; Fp. = 203°; Sp. oberhalb 361°.

Das von Kahlbaum, Berlin, bezogene Präparat wurde abermals aus Alkohol umkristallisiert.

g Chinolin	g Substanz	Siedepunktserhöhung	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedepunkt des rein. Lsgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedep. u. d. Zufüg. d. I. Subst.
18,00	0,2270	0,406	1,26	66,96	—
18,00	0,4464	0,742	2,48	62,23	57,34
18,00	0,7568	1,203	4,20	59,51	56,32
18,00	1,0835	1,682	6,08	58,12	55,78
16,85	0,2467	0,363	1,47	51,57	—
16,85	0,5451	0,857	3,23	55,10	58,02
16,85	0,8666	1,366	5,13	55,22	56,71
16,85	1,2064	1,829	7,14	54,37	53,53

g Chinolin	g Substanz	Siedepunktserhöhung	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedepunkt des rein. Lsgsm.	Gef. K. ber. n. d. Siedep. u. d. Zufüg. d. I. Subst.
17,34	0,1847	0,321	1,06	62,68	—
17,34	0,4141	0,679	2,39	59,14	56,29
17,34	0,6519	1,048	3,76	57,98	56,12
17,34	0,9504	1,509	5,50	57,26	55,96

Die molekulare Siedepunktserhöhung im Mittel ist: 56,23.

Der gefundene Mittelwert sämtlicher Bestimmungen für die Siedepunktskonstante beträgt 56,1.

Berblinger und Scholl fanden als Konstante 58,4. Sie verwendeten zu den Bestimmungen Phenantrenchinon, Anthrachinon, 2-Amidoanthrachinon, 1,5-Diamidoanthrachinon und Indigo. Wird das Resultat der Bestimmung mit 2-Amidoanthrachinon, das sich im Mittel um 6,8 über den Durchschnitt der anderen Ergebnisse erhebt, von der Berechnung ausgeschlossen, so ergibt sich ein Wert von 56,97, der der von mir aufgestellten Konstante für Chinolin = 56,1 sehr nahe kommt.

Die so gefundenen Konstanten haben natürlich nur dann ihre Richtigkeit, wenn die Substanz mit dem als bekannt vorausgesetzten Molekulargewicht im Lösungsmittel wirklich in Einzelmoleküle zerfallen ist. Für die Beurteilung der empirisch gefundenen molekularen Siedepunktserhöhung ist es deshalb außerordentlich wichtig, eine Methode zu kennen, die erlaubt, K unabhängig von einem fremden Körper aus der latenten Verdampfungswärme (W) und der absoluten Siedetemperatur (T) des Lösungsmittels zu berechnen. Nach Arrhenius-Beckmann besteht nun die Beziehung $K = \frac{0{,}0198\ T^2}{W}$. Diese Formel erlaubt aber in diesem Falle eine Berechnung von K nicht, da W unbekannt ist. Es mußte sich die theoretische Kontrolle der gefundenen Konstanten daher allein auf die Troutonsche Berechnung der K beschränken, die freilich den gesuchten Wert nicht genau angibt, aber doch einen An-

näherungswert berechnen läßt. Nach Trouton ist die molekulare Verdampfungswärme der absoluten Siedetemperatur proportional, also ist

$$W \cdot M = T \cdot K.$$

Nach den Untersuchungen von R. Schiff ist der Wert dieser Konstanten annähernd 20,6.

Substituiert man nun in der obigen Formel

$$K = \frac{0{,}0198\, T^2}{W}$$

für W den Ausdruck

$$\frac{T}{M} \cdot 20{,}6,$$

so ergibt sich

$$K = 0{,}0096 \cdot T \cdot M$$

oder für Chinolin ausgerechnet 62,84. Wie bereits erwähnt, läßt sich die molekulare Siedepunktserhöhung nach der Troutonschen Formel nur annähernd berechnen. Daher wurde auch unseren Bestimmungen nur die empirisch gefundene Konstante zugrunde gelegt.

6. Die ausgeführten Bestimmungen anorganischer Salze.

Als erste anorganische Körper wurden die Zinkhalogenide untersucht.

Zinkchlorid

$ZnCl_2$.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
18,35	0,0358	0,195	0,040	
18,35	0,1168	0,636	0,210	145,7
18,35	0,1816	0,990	0,365	137,2
18,35	0,2534	1,381	0,490	141,1

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
18,71	0,1010	0,540	0,285	—
18,71	0,2084	1,114	0,525	134,2
18,71	0,2838	1,517	0,695	133,7
18,71	0,3636	1,943	0,875	133,4
18,66	0,1388	0,744	0,313	—
18,66	0,4130	2,213	0,900	140,4
18,66	0,8080	4,330	1,724	142,6

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 138,5.

Für $ZnCl_2$ berechnet: . . . . . 136,3.

Zinkbromid

$ZnBr_2$.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
16,21	0,1393	0,86	0,205	—
16,21	0,3317	2,04	0,520	211,4
16,21	0,5155	3,13	0,800	218,8
16,21	0,6645	4,11	0,990	231,5
17,25	0,1244	0,72	0,185	—
17,25	0,2716	1,58	0,400	222,7
17,25	0,4419	2,55	0,650	222,1
17,25	0,6097	3,53	0,885	225,5

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 222,0.

Für $ZnBr_2$ berechnet: . . . . . 225,3.

Zinkjodid

ZnJ_2.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
19,02	0,0948	0,50	0,085	—
19,02	0,2036	1,04	0,190	305,6
19,02	0,3178	1,67	0,295	313,2
19,02	0,4528	2,38	0,410	324,9
17,94	0,1140	0,63	0,115	—
17,94	0,2232	1,24	0,220	325,2
17,94	0,3536	1,97	0,345	325,8
17,94	0,4700	2,62	0,455	327,4

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 320,4.
Für ZnJ_2 berechnet: . . . . . 319,1.

Cadmiumchlorid

$CdCl_2$.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
18,90	0,2458	1,31	0,383	—
18,90	0,5190	2,75	0,826	183,0
18,90	0,8000	4,25	1,274	184,6
18,90	1,1145	5,90	1,762	187,0
18,90	1,4173	7,50	2,240	187,3
17,75	0,3792	2,16	0,640	—
17,75	0,7900	4,46	1,348	183,4
17,75	1,2364	6,95	2,103	185,2
17,75	1,7191	9,70	2,908	186,7
17,75	2,2369	12,60	3,845	183,6

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 185,1.
Für $CdCl_2$ berechnet: . . . . . 183,3.

Cadmiumbromid
$CdBr_2$.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
18,67	0,4326	2,317	0,480	—
18,67	0,7334	3,928	0,830	258,3
18,67	1,1748	6,293	1,305	270,3
18,67	1,5980	8,560	1,748	274,5
19,53	0,5113	2,618	0,528	—
19,53	0,9338	4,781	0,979	269,1
19,53	1,2558	6,430	1,315	271,7
19,53	1,6712	8,557	1,740	274,9
19,53	2,1186	10,848	2,208	274,8

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 270,5.
Für $CdBr_2$ berechnet: . . . . . 272,3.

Cadmiumjodid
CdJ_2.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
18,82	0,4304	2,287	0,355	—
18,82	0,7552	4,013	0,612	376,7
18,82	1,3430	7,136	1,100	366,0
18,82	1,7664	9,386	1,450	363,7
18,82	2,1780	11,573	1,787	363,8
18,50	0,4190	2,265	0,344	—
18,50	0,8376	4,527	0,694	362,7
18,50	1,2422	6,715	1,042	357,6
18,50	1,8392	9,942	1,552	356,5
18,50	2,4926	13,474	2,104	357,3

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 363,0.
Für CdJ_2 berechnet: . . . . . 366,3.

Kupferchlorür
CuCl.

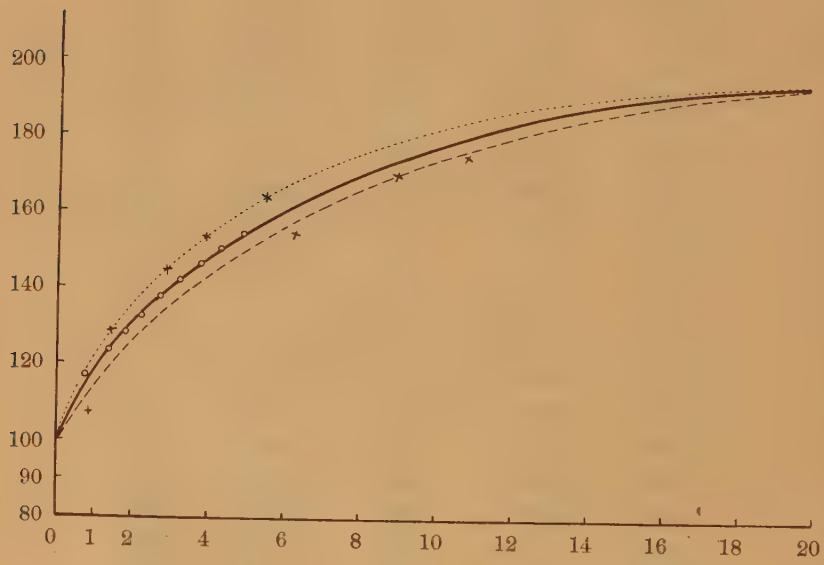
Kupferchlorür (Cuprochlorid) „Für analytische Zwecke — Merck" wurde mit Eisessig sorgfältig gewaschen und bei 100° getrocknet. Es stellte ein rein weißes Kristallpulver dar.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
18,95	0,1512	0,80	0,420	—
18,95	0,3448	1,82	0,858	130,8
18,95	0,5418	2,93	1,228	143,1
18,95	0,7808	4,12	1,640	152,8
18,95	1,0476	5,53	2,052	162,6
18,68	0,0540	0,29	0,165	—
18,68	0,1562	0,84	0,460	106,5
18,68	0,6622	3,54	1,475	139,4
18,68	1,1894	6,37	2,355	155,4
18,68	1,5339	8,21	2,860	164,9
18,68	2,0425	10,94	3,590	174,4
18,43	0,0785	0,43	0,245	—
18,43	0,1543	0,84	0,445	115,4
18,43	0,2145	1,16	0,600	116,6
18,43	0,2821	1,53	0,745	123,9
18,43	0,3455	1,87	0,880	128,0
18,43	0,4139	2,25	1,020	131,6
18,43	0,5073	2,75	1,200	136,7
18,43	0,5907	3,21	1,340	142,4
18,43	0,6825	3,70	1,515	144,7
18,43	0,7948	4,31	1,700	149,8
18,43	0,9003	4,89	1,870	153,8

Für CuCl berechnet: 99,05.
Für Cu_2Cl_2 berechnet: 198,10.

Kupferchlorür zeigt, wie die vorliegenden Bestimmungen ergeben, eine im Verhältnis zur Konzentration der Lösung

wachsende Molekulargröße. Bei einem Prozentgehalt von 0,29 entspricht der gefundene Wert fast völlig der monomolekularen Formel, während er bei 11,04% beinahe das Doppelte erreicht. Ich glaube dies einer mit wachsender Konzentration der Lösung steigenden Assoziation des CuCl zuschreiben zu müssen. Ein besonders anschauliches Bild dieser Verhältnisse gibt die beigefügte graphische Darstellung. Auf der Abszisse sind die Konzentrationen, auf der Ordinate die gefundenen Molekulargewichte aufgetragen.



Figur 1.

Wie ersichtlich, ist das Kupferchlorür in unendlicher Verdünnung monomolekular, in unendlich starker Konzentration aber als bimolekular anzunehmen. Ähnliches hat auch Werner[1]) für Kupferchlorür in Pyridin nachgewiesen.

[1]) l. c.

Cobaltchlorür

$CoCl_2$.

Zur Reinigung des Cobaltchlorürs hielt ich mich anfänglich an die von Werner[1]) angegebene Methode. Werner läßt käufliches Cobaltchlorür im Wasserstoffstrom zu Cobalt reduzieren und führt dieses in einer Chloratmosphäre wieder in Cobaltchlorür über. Zum Schluß läßt er das so erhaltene Cobaltchlorür sublimieren. Trotz der größten Vorsicht und sorgfältigster Arbeit gelang es mir nicht, eine zur Bestimmung genügende Menge als Sublimat zu gewinnen. Es ergab sich eine sehr lockere, bläulichweiße Masse, deren Gewicht im Verhältnis zu ihrem Volumen äußerst gering war, und die, wie gesagt, zur Bestimmung keinesfalls hinreichte. Leider gibt P. Ferchland, der den Cobaltchlorür behandelnden Teil der Wernerschen Arbeit praktisch ausgeführt hat, nur an, daß er reines Cobaltchlorür durch Sublimation, nicht aber, wie er es in genügender Menge auf diesem Wege erhalten habe.

Ich beschränkte mich schließlich darauf, durch Umkristallisieren gereinigtes Cobaltchlorür von Merck durch Erhitzen im trockenen Kohlensäurestrom zu entwässern. Zur Kontrolle der Reinheit dieses Präparates sowohl, als auch des später zu besprechenden Cobaltbromürs stellte ich mir von beiden Chinolin-Additionsprodukte her. Ich tat dies, indem ich Mercksches Cobaltchlorür resp. -bromür in Chinolin unter Benutzung eines offenen Kolbens längere Zeit sieden ließ. Beim Erkalten kristallisierte das Chinolincobaltchlorür resp. -bromür in schön blauen Kristallen aus. Sie wurden mit Alkohol und Äther gewaschen und wiederholt aus Alkohol umkristallisiert und im evakuierten Exsikkator getrocknet. F. Reitzenstein[2]) stellte diese Additionsprodukte zuerst her und bewies ihre Zusammensetzung, wonach sich ein Molekül Cobalthalogenid mit zwei Molekülen Chinolin verbindet. Beim

[1]) l. c.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 4, 56 (1895); Lieb. Ann. 282, 267 (1894).

Erhitzen mit Chinolin zur Bestimmung der Molekulargröße zerfallen diese Doppelverbindungen wieder in ihre Komponenten. Bei der Berechnung darf natürlich nur die entsprechende Menge Cobaltchlorid resp. -bromid in Betracht gezogen werden, die sich leicht aus der Zusammensetzung der komplexen Verbindung $CoCl_2 \cdot 2\,C_9H_7N$ berechnen läßt. Vergleicht man die beiden korrespondierenden Resultate miteinander, so hat man in der Übereinstimmung beider eine Gewähr für die Reinheit der verwandten Substanzen.

Cobaltchlorür
$CoCl_2$.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
18,50	0,1648	0,89	0,440	—
18,50	0,2626	1,42	0,658	136,0
18,50	0,4276	2,31	1,020	137,4
18,50	0,5800	3,14	1,325	142,3
18,50	0,7142	3,86	1,620	141,2
18,50	0,8129	4,39	1,798	144,6
18,50	0,9787	5,29	2,170	142,7
17,01	0,0674	0,40	0,207	—
17,01	0,1665	0,92	0,455	131,8
17,01	0,2180	1,28	0,585	134,4
17,01	0,2747	1,62	0,715	134,6
17,01	0,3327	1,96	0,840	138,2
17,01	0,4243	2,50	1,030	143,0
17,01	0,5010	2,94	1,185	146,2

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 137,5.
Für $CoCl_2$ berechnet: . . . . . 129,9.

Chinolincobaltchlorür
$CoCl_2 \cdot 2\,C_9H_7N$.

g Chinolin	g $CoCl_2 \cdot 2\,C_9H_7N$	g $CoCl_2$	g $CoCl_2$ auf 100 g Lösgsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
18,55	0,2020	0,0676	0,36	0,195	—
18,55	0,4255	0,1424	0,77	0,368	130,7
18,55	0,6457	0,2161	1,16	0,530	134,1
18,55	0,8657	0,2898	1,57	0,688	136,3
18,55	1,1093	0,3713	2,00	0,862	137,7
16,73	0,2204	0,0738	0,44	0,205	—
16,73	0,4672	0,1564	0,93	0,411	134,5
16,73	0,7546	0,2526	1,51	0,650	134,7
16,73	1,0240	0,3428	2,05	0,857	138,3
16,73	1,3658	0,4572	2,73	1,125	139,7
16,73	1,6946	0,5672	3,39	1,377	141,2

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 136,4.
Für $CoCl_2$ berechnet: . . . . . 129,9.

Cobaltbromür
$CoBr_2$.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
17,45	0,1880	1,08	0,255	—
17,45	0,3904	2,24	0,539	229,1
17,45	0,6380	3,67	0,877	232,6
17,45	0,8898	5,12	1,243	228,4
17,45	1,1862	6,79	1,630	233,4
18,60	0,2226	1,20	0,319	—
18,60	0,4554	2,45	0,634	222,9
18,60	0,7438	4,00	1,021	223,9
18,60	1,0258	5,52	1,388	226,6
18,60	1,3436	7,23	1,792	229,5

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 228,3.
Für $CoBr_2$ berechnet: . . . . . 218,9.

Chinolincobaltbromür,
$CoBr_2 \cdot 2C_9H_7N$.

g Chinolin	g $CoBr_2 \cdot 2C_9H_7N$	g $CoBr_2$	g $CoBr_2$ auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
16,72	0,1372	0,0630	0,37	0,085	—
16,72	0,3368	0,1546	0,93	0,225	219,5
16,72	0,5840	0,2681	1,61	0,390	225.6
16,72	0,8346	0,3831	2,29	0,585	214,8
16,72	1,0062	0,5077	3,45	0,765	219,4
16,72	1,4796	0,7250	4,34	1,050	230,2
17,15	0,2360	0,1083	0,63	0,145	—
17,15	0,4769	0,2188	1,28	0,308	221,7
17,15	0,7489	0,3436	2,01	0,487	225,0
17,15	1,0663	0,4892	2,85	0,691	228,2
17,15	1,5133	0,6943	4,05	0,975	230,9

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 223,9.
Für $CoBr_2$ berechnet: . . . . . 218,9.

Nickelchlorür,
$NiCl_2$.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
17,75	0,1130	0,64	0,270	—
17,75	0,2314	1,35	0,555	131,3
17,75	0,3582	2,02	0,852	133,2
17,75	0,5184	2,92	1,224	134,3
17,75	0,6651	3,75	1,557	135,6
15,82	0,1059	0,67	0,285	—
15,82	0,2256	1,43	0,612	129,8
15,82	0,3479	2,20	0,942	130,6
15,82	0,4862	3,08	1,305	132,2
15,82	0,7263	4,60	1,919	134,6

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 132,7.
Für $NiCl_2$ berechnet: . . . . . 129,6.

Bei Nickelchlorür ließ sich leider ein gleicher Kontrollversuch wie bei den Cobaltsalzen nicht durchführen, da schon geringe Spuren Alkohol oder Äther genügten, das Additionsprodukt zu zersetzen. Die guten Resultate, die beim Cobaltchlorür und -bromür erzielt waren, ließen mich aber mit einiger Berechtigung annehmen, daß das auf völlig gleichem Wege gereinigte Nickelchlorür und -bromür den gestellten Anforderungen gleichfalls genügen könne.

Nickelbromür
$NiBr_2$.

g Chinolin	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
16,42	0,1296	0,78	0,187	—
16,42	0,2560	1,56	0,379	224,9
16,42	0,4080	2,48	0,602	229,2
16,42	0,5778	3,52	0,849	231,3
16,42	0,7380	4,48	1,070	235,4
15,35	0,1318	0,86	0,207	—
15,35	0,2822	1,84	0,452	224,4
15,35	0,4284	2,79	0,684	227,3
15,35	0,6010	3,92	0,959	228,0
15,35	0,7574	4,93	1,192	232,1

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 229,1.
Für $NiBr_2$ berechnet: . . . . . 218,6.

Cobaltchlorür, Cobaltbromür, Nickelchlorür und Nickelbromür zeigen in Chinolin einfaches Molekulargewicht. Bei steigender Konzentration zeigt sich auch hier eine freilich nur schwache Neigung zur Polymerisation.

II. Über die Molekulargröße von Natriumstearat und Natriumpalmitat in Chinolin.

F. Krafft[1]) kommt bei seiner ausführlichen Bearbeitung der Frage nach der Wirkung der Seife auf die Bestimmung der Molekulargröße einiger homologer Salze der Fettsäurereihe und findet in Übereinstimmung mit Beckmann[2]) für die niederen Glieder wie Natriumacetat zu geringe Molekulargrößen, verursacht durch eine fast vollständige Spaltung des Moleküls. Statt des für CH_3COONa berechneten Normalgewichts 82 finden sie im Durchschnitt 43. Ein durchaus gleiches Verhalten zeigt Natriumpropionat und Natriumcapronat. Bei dem ersteren wurde ein Molekulargewicht von durchschnittlich 49 gefunden, das dem berechneten 96 gegenübersteht, und bei dem letzteren Körper ergab der Versuch eine Größe, die je nach der steigenden Konzentration von 69,98 bis 92,2 zunimmt; das berechnete Molekulargewicht ist 138. Das Wachsen der Molekulargröße mit der zunehmenden Konzentration tritt schon bei der Untersuchung des nächst höheren Homologen bedeutend stärker hervor. Die Zahlen werden in ungleich stärkerem Maße als die berechneten wachsenden Molekulargewichte größer und würden, wenn man überhaupt einen Schluß ziehen wollte, eher auf Doppelmoleküle als auf Spaltung hindeuten. So stieg das Molekulargewicht für Natriumnonylat (ber. = 180) von 144,1 bis 313, die Molekulargröße für Natriumlaurinat (ber. = 222) von 180—430.

[1]) Bericht. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1747 (1894); 28, 2566 (1895); 29, 1328 (1896).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 6, 460 (1890).

Von besonderem Interesse ist nun das Resultat der Untersuchungen der eigentlichen Natronseifen, des Natriumpalmitats und -stearats, die darlegen, daß diese Substanzen in wässeriger Lösung und bei hoher Konzentration den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels zeigen.

Krafft beschreibt einen solchen Versuch folgendermaßen:[1])

„Löst man 16,3478 Teile Natriumpalmitat in 100 Teilen siedenden Wassers, so wird nach einiger Zeit eine Siedepunktserhöhung von 0,080° (von 1,610° auf 1,690°) beobachtet. Trägt man jetzt weiteres kristallisiertes Natriumpalmitat (sodaß 25,7224 Teile Natriumpalmitat auf 100 Teile Wasser kommen) in Form von zylindrischen Pastillen in diese siedende und bis zu einer gewissen Höhe des Zylinders schäumende Seifenlösung ein, dann beobachtet man folgendes. Die Pastillen lösen sich, wie übrigens auch vorher, nicht ohne weiteres, sondern gehen zunächst in kleine durchscheinende Gelatinestangen über, und diese zergehen alsdann langsam in der umgebenden Lösung. Etwa 15 Minuten nach dem Eingeben der letzten Salzmenge betrug die weitere Siedepunktserhöhung nur 0,023° (indem das Thermometer auf 1,713° gestiegen war); hier war noch nicht alles gelöst, allmählich trat zwar auch dieses ein, das Sieden war jedoch, soweit es die Entwicklung von Dampfblasen anbetraf, ein unvollkommenes und das abgekürzte Normalthermometer sank allmählich genau auf seinen ursprünglichen Stand von ca. 1,610°, um sich dort nach absichtlicher vorübergehender Abkühlung beim Erhitzen immer wieder einzustellen. Die Dampfspannung einer solchen siedenden Natriumpalmitatlösung ist also genau diejenige des ursprünglichen zu ihrer Herstellung verwendeten Wassers.“

Genau die gleiche Erscheinung beobachtet Krafft für eine Natriumstearatlösung, sobald auch für diese die Konzentration einen gewissen Grad erreicht hat.

Auf Grund dieser Erscheinungen hat Krafft gemeint, die Seifen unter die Colloide klassifizieren zu müssen, was

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 28, 2580 (1895).

L. Kahlenburg und O Schreiner[1]) veranlaßte, die wässerigen Seifenlösungen in physiko-chemischer Richtung näher zu untersuchen.

Zunächst haben sie die Siedemethode angewendet, sie fanden aber in Übereinstimmung mit den Untersuchungen Kraffts, daß beim Gebrauch von Beckmanns Apparat eine konzentrierte Seifenlösung bei derselben Temperatur siedete wie reines Wasser. Erhitzten sie nicht unmittelbar mit der Flamme, sondern mittels eines Paraffinbades von 125°, so trat Sieden ein bei einer Temperatur, die um 0,191° niedriger war als die Siedetemperatur reinen Wassers.

Durch diese Beobachtungen kamen sie zu dem Resultat, daß man es hier nicht mit einer einfachen Siedeerscheinung zu tun hätte und nannten also das Sieden einer Seifenlösung „Pseudosieden".

Sodann haben sie, auf die Siedemethode verzichtend, die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Seifenlösungen bei 25° bestimmt und gefunden, daß alle diese Lösungen gute Leiter für den elektrischen Strom sind, woraus sie mit Recht abgeleitet haben, wie A. Smits[2]) ausführt, daß diese — nämlich die verdünnten — Seifenlösungen nicht zu den Colloiden gerechnet werden können.

In einer folgenden Abhandlung: „Über das Sieden wässeriger colloidaler Salzlösungen"[3]), in welcher Krafft eine Reihe Siedepunktsbestimmungen von verschiedenen mehr oder weniger konzentrierten Seifenlösungen mitteilt, kommt der Verfasser wiederum zu dem Resultat, daß konzentrierte Seifenlösungen denselben Siedepunkt haben wie reines Wasser. Zum Beweise, daß das Sieden der Seifenlösungen kein „Pseudosieden" sondern ein durchaus normales war, fügte er der siedenden Seifenlösung eine kleine Menge Kochsalz bei, wonach im allgemeinen eine normale Siedepunktserhöhung beobachtet wurde.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 27, 552 (1898).
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 45, 608 (1903).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1584 (1899).

Da Krafft, um Anbrennen vorzubeugen, genötigt war, in sein Siedegefäß statt einer 5 cm hohen Schicht Granat große Glasperlen bis zur Höhe von nur 12—15 mm einzubringen, muß nach A. Smits das siedende Wasser merkbar überhitzt gewesen sein. In diesem Umstand sieht letzterer einen wesentlichen Fehler und glaubt ihn zu beseitigen, indem er einige Siedepunktsbestimmungen von Natriumpalmitat in seinem Siedeapparat[1]) vornimmt. Da aber mit dem Steigen der Konzentration auch das nicht zu vermeidende häßliche Schäumen zunahm, sah sich Smits gezwungen, um die Versuchsreihe genügend zu vervollständigen, von der Siedemethode Abstand zu nehmen und die Dampfspannungsmethode anzuwenden.

Durch Kombination dieser beiden Wege kommt er zu dem Resultat, daß Natriumpalmitatlösungen unterhalb der Konzentration 1 g-Mol. pro 1000 g H_2O eine Siedepunktserhöhung und Dampfspannungserniedrigung verursachen, welche von der Konzentration 0 ab ein Maximum erreichen muß, um nachher bei $\pm$ der Konzentration 1 g-Mol. wieder 0 zu werden. Diesen Verlauf erklärt er aus dem Eintreten und Wiederverschwinden der hydrolytischen Dissoziation.

Ferner behauptet der Forscher in Übereinstimmung mit Krafft und entgegen der Meinung von Kahlenberg und Schreiner, daß eine konzentrierte Natriumpalmitatlösung, da sie einen Siedepunkt und eine Dampfspannung besitzt wie reines Wasser, colloidal ist. Schließlich erklärt Smits die Erscheinung, daß verdünnte sowohl wie konzentrierte Seifenlösungen nach Kahlenberg und Schreiner den elektrischen Strom gut leiten. Verdünnte Lösungen tun dies infolge der hydrolytischen Dissoziation, die ja auch bei der Siedemethode in Erscheinung tritt. Konzentrierte Lösungen dagegen seien höchstwahrscheinlich schlechte Leiter der Elektrizität; nur das Konstatieren dieser Tatsache sei sehr schwer, da für diesen Zweck eine sehr große Reinheit des Materials gefordert werden müsse.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 39, 385 (1902).

Weiter wird das eigentümliche Verhalten der konzentrierten Seifenlösung von F. G. Donnan[1]) bestätigt, der gelegentlich seiner Arbeit „Über die Natur der Seifenemulsionen“ zu Resultaten gelangt, die mit den Ergebnissen Kraffts bemerkenswerte Analogien aufweisen.

In Anbetracht dieser verschiedenen Ansichten über das anormale Verhalten der Salze der hochmolekularen Fettsäuren dürfte es von großem Interesse sein, zu untersuchen, wie sich Natriumstearat und -palmitat in Chinolin verhielten, welches sich als gutes Lösungsmittel erwies.

Der Siedepunkt dieses Lösungsmittels liegt 133° höher als der des Wassers, und es ist eine Flüssigkeit, die das sonst so störende Schäumen nur zu einem ganz geringen Grade zeigt. Ferner hat Chinolin noch den Vorteil, daß seine molekulare Siedepunktserhöhung über zehnmal größer ist, als die des Wassers, so daß ein zuverlässigeres Bild über die zu berechnenden Molekulargrößen zu erhoffen war.

Während sich die essigsauren Salze in Chinolin nicht genügend lösen, besitzt das gewählte Lösungsmittel für stearinsaures und palmitinsaures Natrium in der Siedehitze ein großes Lösungsvermögen. Noch vor dem völligen Erkalten erstarrte die sonst gänzlich klare Lösung zu einer ziemlich festen homogenen Masse.

Die zur Bestimmung verwendeten Salze wurden von Kahlbaum, Berlin, bezogen und nach der Krafftschen Methode nochmals gereinigt. Die Analyse ergab durchaus neutrale Salze.

Die einzelnen Versuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie es bei der Bestimmung der anorganischen Salze ausführlich beschrieben wurde.

An den Wänden des Kühlrohres verdichteten sich reichlich Chinolindämpfe, so daß ein normales Sieden gesichert war. 60 Platintetraeder dienten auch hier wie bei den früheren Bestimmungen als Siedeerleichterer.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 31, 42 (1899).

Natriumstearat, $C_{18}H_{35}O_2Na = 306$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
17,05	0,1564	0,93	0,010	5146,0
17,05	0,1622	1,86	0,011	4852,0
17,05	0,3382	2,90	0,018	6473,0
17,23	0,1508	0,87	0,023	2135,0
17,23	0,1776	1,90	0,004	14453,0
17,23	0,3972	3,17	0,027	4788,0

Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na = 278$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
16,68	0,2680	1,61	0,026	3095,0
16,68	0,3650	3,79	0,032	3425,0
16,68	0,6432	5,42	0,057	3389,0
16,88	0,1547	0,94	0,024	2142,0
16,88	0,1793	1,97	0,012	4966,0
16,88	0,4024	3,30	0,051	2622,0
16,88	0,6055	4,51	0,074	2719,0

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2 = 284$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
17,35	0,1250	0,74	0,138	292,9
17,35	0,1494	1,58	0,179	269,9
17,35	0,2674	2,26	0,311	278,0
17,35	0,4075	3,07	0,461	285,8
15,78	0,1126	0,72	0,153	261,2
15,78	0,1362	1,57	0,177	273,6
15,78	0,2814	2,50	0,357	280,2

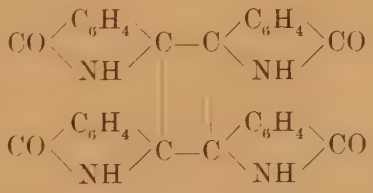
Die vorliegenden Bestimmungen zeigen, daß Natriumstearat und -palmitat das von Krafft, Smits und Donnan in Wasser konstatierte anormale Verhalten auch in Chinolin besitzen. Die Siedepunktserhöhungen sind in jedem einzelnen Falle nur äußerst gering, sodaß sich Molekulargrößen berechnen lassen, die teilweise dem Unendlichen nahe kommen.

Der Umstand, daß auch die Siedepunktserhöhungen bei Wiederholungen der Versuchsreihen nicht gleich groß gefunden wurden, deutet auf einen anormalen Lösungszustand. Reine Stearinsäure zeigt in Chinolin ein normales Molekulargewicht.

III. Über die Molekulargröße des Indigo.

Nachdem von A. v. Baeyer die Konstitutionsfrage des Indigblaus durch die synthetische Darstellung desselben endgültig gelöst war, hatte von Sommaruga[1]) die Dampfdichte desselben untersucht und diese bei 60—80 mm Druck und der Temperatur des siedenden Schwefels zu 9,45 gefunden, während sich für das Molekulargewicht 262 dieselbe zu 9,05 berechnet. Damit schienen alle Fragen über die Molekulargröße des Indigblaus erledigt zu sein.

W. Vaubel[2]) zweifelt jedoch auf Grund seiner Beobachtung über die Reduktion des Indigblaus zu Indigrot und weiter zu Indigweiß bei Gegenwart von Alkohol, Alkali und Zinkstaub oder anderen Metallen wie Eisen, Ferrosulfat, Aluminium, Zinn, Blei etc. an der Berechtigung der Annahme der Molekulargröße des Indigblaus zu 262 für den festen und gelösten Zustand. Als Beweis seiner Ansicht, daß Indigo in der festen Form mindestens das Molekulargewicht 524 und demgemäß die Formel



besitzt, hat Vaubel eine Reihe von Gefrierpunktsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Er findet in para-Toluidin doppeltes Molekulargewicht, ebenso in

[1]) Lieb. Ann. d. Chem. (1879), 195, 312.

[2]) Chem.-Zeitung 25, (1901), 2, 725.

Phenol. Benutzt er dagegen Anilin, so beobachtet er Erniedrigungen, die unzweideutig auf einfache Molekulargröße schließen lassen. Nach der Siedepunktsbestimmungsmethode konnte er keine brauchbaren Resultate erzielen; wahrscheinlich, so meint er, in Folge der zerstörenden Wirkung des Anilins und des Phenols auf die Indigomolekel. Für die Einwirkung von Anilin ist dies bereits von A. Brylinsky[1]) beobachtet worden. Berblinger und Scholl[2]) haben Indigo benutzt, um die molekulare Siedepunktserhöhung des Chinolins zu bestimmen, wie bereits auf Seite 24 angegeben. Unter Zugrundelegung des Molekulargewichts 262 für Indigo finden die Autoren eine Konstante, die der mit Phenanthrenchinon, Anthrachinon, 2-Amidoanthrachinon, 1-5 Diamidoanthrachinon bestimmten entspricht. Berechnet man mit Hilfe der so gefundenen molekularen Siedepunktserhöhung die Molekulargröße für Indigo, so ergeben sich die Zahlen 283 und 293, die auf einfaches Molekulargewicht deuten. Dieses letzte Ergebnis einerseits und das immerhin schwer erklärliche Verhalten des Indigo andrerseits, in dem einen Lösungsmittel einfache in dem anderen aber doppelte Molekulargröße zu zeigen, veranlaßte mich, die einzelnen Bestimmungen zu wiederholen und auch die resultatlosen Siedepunktsbestimmungen abermals zu versuchen.

1. Siedemethode.

Die Siedeversuche wurden in der bereits früher beschriebenen Art ausgeführt. Der zu allen Untersuchungen verwendete Indigo war von den Höchster Farbwerken bezogen und hatte einen Reingehalt von 99 %. Wegen der außerordentlich großen Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln wurde die Substanz nicht in komprimierten Pastillen in den Apparat gebracht, sondern es wurden aus engmaschigem Platinnetz gefertigte Körbchen mit losem Indigopulver beschickt und diese in den Apparat gleiten lassen. Das Thermometer stellte sich bei sämtlichen Bestimmungen genügend schnell ein, sodaß

[1]) Bull. soc. ind. de Mulhouse (1898), 33.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 3, 3430 (1903).

selbst bei den Versuchen in Anilin und Phenol längere Zeit ein konstanter Thermometerstand zu beobachten war.

Indigo in Chinolin.

Als molekulare Siedepunktserhöhung wurde den Berechnungen 56,1 zu Grunde gelegt.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
21,15	0,0542	0,25	0,056	256,7
21,15	0,0848	0,40	0,095	236,8
21,38	0,0771	0,36	0,080	252,9
21,38	0,1171	0,53	0,119	258,2
21,38	0,2179	1,02	0,209	272,9

Indigo in Anilin.

Die von Beckmann[1]) bestimmte Siedepunktskonstante 32,2 diente bei der Ausrechnung.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
17,8	0,0954	0,54	0,075	230,1
17,8	0,2061	1,16	0,145	257,1
17,42	0,0569	0,33	0,037	284,3
17,42	0,1146	0,66	0,070	302,6
17,42	0,1596	0,93	0,101	292,1

Indigo in Phenol.

E. Beckmann findet bei einer Neubestimmung[2]) der molekularen Siedepunktserhöhung für Phenol den Wert 33,0 entgegen der von ihm früher[3]) aufgestellten Größe 30,4. Bei den Wiederholungen dieser Versuche mit Benzil und Triphenyl-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 8,223 (1891).
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 53, 137 (1905).
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 223 (1891).

methan als gelöste Stoffe wurde die höhere Konstante bestätigt. Als Wärmeschutz für das Siederohr diente wie bei den vorauf-gehenden Bestimmungen ein mit Asbestwolle dicht angefüllter Glaszylinder als auch ein Glassiedemantel mit siedendem Phenol; letztere Vorrichtung hat sich besonders bei den später zu besprechenden Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und anderen Lösungsmitteln als recht empfehlenswert erwiesen.

Neubestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung von Phenol.

Triphenylmethan, M = 244,1.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
20,07	0,2640	1,32	0,187	—
20,07	0,2820	2,72	0,196	34,07
20,07	0,6253	4,42	0,438	34,26
20,07	0,9859	6,22	0,686	34,07
20,20	0,2598	1,29	0,188	—
20,20	0,2868	2,70	0,200	34,37
20,20	0,6052	4,28	0,419	34,12
20,20	0,9340	5,91	0,634	33,45

Benzil, M = 210.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
20,00	0,3192	1,60	0,265	—
20,00	0,3300	3,25	0,271	34,51
20,00	0,6806	5,00	0,557	34,42
20,00	1,0122	6,66	0,839	34,82
20,00	0,2936	1,47	0,248	—
20,00	0,2934	2,93	0,241	34,55
20,00	0,5808	4,37	0,485	35,05
20,00	0,9732	6,33	0,813	35,10

Das Mittel der molekularen Siedepunktserhöhung beträgt 34,40.

Indigo in Phenol, K = 34,40.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
17,83	0,1072	0,61	0,090	229,8
17,83	0,1940	1,09	0,175	213,9
16,78	0,0694	0,42	0,052	273,6
16,78	0,1714	1,02	0,118	297,8

Indigo in para-Toluidin.

Die molekulare Siedepunktserhöhung K war erst zu bestimmen. Die bei der empirischen Festlegung häufig verwendeten Körper Benzil und Diphenylamin gaben auch diesmal recht befriedigende Resultate.

Benzil, M = 210.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
17,75	0,1554	0,88	0,171	—
17,75	0,1698	1,84	0,191	41,93
17,75	0,3394	2,79	0,382	41,95
17,75	0,5378	3,92	0,592	41,03
18,46	0,1187	0,64	0,118	—
18,46	0,1160	1,27	0,123	41,11
18,46	0,2493	2,00	0,259	40,28
18,46	0,3976	2,80	0,417	40,64

Diphenylamin, M = 169.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
15,97	0,1818	1,14	0,271	—
15,97	0,1695	2,19	0,284	42,21
15,97	0,3525	3,35	0,559	42,85
15,97	0,5564	4,62	0,872	42,35

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
16,70	0,1548	0,93	0,225	—
16,70	0,1590	1,88	0,232	41,23
16,70	0,3198	2,85	0,458	40,47
16,70	0,5062	3,96	0,732	40,86

Der Mittelwert der molekularen Siedepunktserhöhung dieser Bestimmungen ist 41,4; die daraus nach der Arrhenius'schen Formel ($w = \frac{0{,}0198 \cdot T^2}{K}$) berechnete Verdampfungswärme des para-Toluidins beträgt 105,6.

Nunmehr die Bestimmungen des Indigo im para-Toluidin.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
18,60	0,0447	0,24	0,035	284,3
16,66	0,1228	0,74	0,110	277,4
18,49	0,0668	0,36	0,056	267,1
18,49	0,1489	0,81	0,127	262,5

2. Gefriermethode.

Die Gefrierpunktsmethode wurde in den gleichen Lösungsmitteln ausgeführt; nur in Chinolin war die Löslichkeit des Indigblaus wegen des tiefen Gefrierpunktes (—16,4°) so gering, daß keine Beobachtungen gemacht werden konnten. Bei Phenol und para-Toluidin wurde das Kältebad nur 0,5° unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittels gehalten; bei Anilin dagegen mußte wegen des bedeutend tieferen Erstarrungspunktes die Außentemperatur etwas niedriger genommen werden; sie differierte um 2°. Um die Konstanz zu sichern, fand ein kryohydratisches Gemenge aus Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat Verwendung. Das Gefrieren des Phenols und Anilins

im gewünschten Augenblick wurde eingeleitet durch Impfen mit kleinen Glasperlen, die mit Spuren von dem betreffenden erstarrten Lösungsmittel behaftet waren. Bei para-Toluidin machte sich wegen des sehr leicht eintretenden Erstarrens ein Einimpfen überflüssig. Die Substanz wurde wiederum in kleinen Platinkörbchen eingeführt. Vor dem Gefrierenlassen wurde der Indigo mit dem Lösungsmittel ungefähr eine halbe Stunde in einem Bad, dessen Temperatur um einige Grad über dem Erstarrungspunkt lag, digeriert, während der automatische Rührer für eine völlige Lösung der Substanz sorgte. Um die Lösungsgrenze der betreffenden Flüssigkeit nicht zu erreichen oder gar zu überschreiten, wurde jedesmal die maximale Erniedrigung bestimmt.

Indigo in Anilin.

Für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung wurde die von Ampola und Rimatori[1]) gefundene = 58,7 in die Gleichung eingesetzt.

Bestimmung der maximalen Erniedrigung.

g Lösungsmittel	g Substanz	Maximale Erniedrigung
18,84	0,1848	0,110
17,61	0,1887	0,107

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gefrierpkt.-erniedrigung	Molekulargewicht	M nach W. Vaubel
22,29	0,0416	0,19	0,055	203	206
19,23	0,0460	0,24	0,052	269	254
21,66	0,0366	0,17	0,042	237	—

[1]) Gazz. chim. 27, a, 51 (1897).

Indigo in Phenol.

Als Gefrierpunktskonstante wurde das Mittel aus den Eykman'schen[1]) Bestimmungen = 73,5 genommen.

Bestimmung der maximalen Erniedrigung.

g Lösungsm.	g Substanz	Maximale Erniedrigung
19,72	0,3144	0,093
18,70	0,1757	0,089
19,62	0,2588	0,088

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gefrierpkts.-erniedrigung	Molekular-gewicht	M nach Vaubel
20,26	0,0318	0,16	0,047	245,5	550
18,98	0,0364	0,19	0,060	235,0	—
19,32	0,0579	0,31	0,088	248,2	—

Indigo in para-Toluidin.

Als molekulare Gefrierpunktserniedrigung diente das Mittel aus den Bestimmungen von Eykman[2]), Bruni und Padoa[3]) und den von Auwers[4]); K = 52.

Bestimmung der maximalen Erniedrigung.

g Lösungsm.	g Substanz	Maximale Erniedrigung
18,29	0,2140	0,044
18,62	0,2358	0,046
18,01	0,1976	0,043
16,38	0,0830	0,042
19,96	0,1066	0,043

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 3, 203 (1888) und 4, 497 (1889).
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 4, 497 (1889).
[3]) Gazz. chim. 33 a, 78 (1903).
[4]) Zeitschr. phys. Chem. 42, 513 (1903).

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gefrierpkts.-erniedrigung	Molekular-gewicht	M nach Vaubel
17,22	0,0357	0,21	0,023	468,7	500
17,15	0,0526	0,31	0,031	514,4	529
17,00	0,0476	0,28	0,029	502,1	509
17,28	0,0320	0,19	0,018	532,0	555

In der Annahme, daß diese zu geringen Erniedrigungen durch Ausscheiden einer festen Lösung von Indigo in para-Toluidin verursacht sein könnten, wurden die sich beim Erstarren abscheidenden Kristalle nach der von Beckmann[1]) empfohlenen Weise durch Abschleudern in einer Zentrifuge von der übrigen Flüssigkeit getrennt.

Die von der Mutterlauge befreiten Kristalle waren völlig farblos, ein Beweis, daß die Bildung einer festen Lösung nicht vorlag.

Um sich aber zu vergewissern, daß die beobachteten Temperaturdifferenzen wirklich den durch den Indigo hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen entsprach, wurden die Versuche nochmals unter strengster Einhaltung der Konvergenztemperatur und mit den größten Vorsichtsmaßregeln wiederholt. Das Kältebad mit dem Apparat wurde nach Angaben von Oswald-Luther[2]) in ein genügend größeres Gefäß gesetzt, und dieses abermals in einen mit selbsttätiger Gasregulierung versehenen Thermostaten. Die Flüssigkeiten der drei in einander gestellten Gefäße wurden regelmäßig automatisch gerührt. Thermometer mit Zehntelgradeinteilung ließen eine eventuell eintretende Schwankung von 0,02° im Außenbad leicht erkennen. Bei richtig eingestellter Konvergenztemperatur wurde mit Hilfe dieser Vorkehrungen der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, sowie der der Lösung stundenlang absolut konstant

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 53, 151 (1905).
[2]) Physiko-chem. Messungen (1902).

beobachtet. Ein Einimpfen machte sich wegen der nur außerordentlich gering eintretenden Unterkühlung bei Herausnahme des Gefrierrohres überflüssig.

Das Ergebnis der Bestimmung der maximalen Erniedrigung war folgendes:

g Lösungsmittel	g Substanz	Maximale Erniedrigung
18,72	0,1239	0,043

Die verschiedenen Versuche seien hier zusammengestellt.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
16,68	0,0552	0,33	0,035	491,7
19,61	0,0576	0,29	0,029	526,7
18,05	0,0462	0,26	0,027	493,0

Das Resultat der vorliegenden Untersuchungen ist folgendes:

Die Siedemethode in Chinolin, Anilin, Phenol und in para-Toluidin ist wohl geeignet, die Molekulargröße des Indigo zu bestimmen; bei Anilin und Phenol ist schnelles Arbeiten ratsam.

Bei allen Bestimmungen mit Ausnahme der Gefrierversuche in para-Toluidin wurde die einfache Molekulargröße = 262 festgestellt, entgegen der Beobachtung von Vaubel, die auch in Phenol auf Doppelmolekül deutet.

In para-Toluidin wurde jedoch nach der Gefriermethode unter strengster Einhaltung der Konvergenztemperatur und aller Vorsichtsmaßregeln doppeltes Molekulargewicht gefunden.

Ob aber dieser eine Fall gegenüber den sechs anderen Resultaten genügend Grund gibt, um mit W. Vaubel als Minimalgröße für festes Indigo doppeltes Molekulargewicht anzunehmen, möchte ich hier unentschieden lassen; vielleicht

könnte auch das para-Toluidin polymerisierend auf das Indigomolekel einwirken.

Jedenfalls ist es wohl nicht zulässig, von der gefundenen Molekulargröße des gelösten Indigo auf das Molekulargewicht des festen Indigo zu schließen, wie es W. Vaubel tut, indem er nach den von ihm ausgeführten Bestimmungen nach der Gefriermethode dem festen Indigo mindestens das doppelte Molekulargewicht zuschreibt.

IV. Über Eisessig als Lösungsmittel für die Siedemethode.

In einer der ersten Veröffentlichungen über die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode hat E. Beckmann[1]) bereits Bericht erstattet über eine Reihe von Versuchen mit Eisessig. Es handelt sich hier in der Hauptsache um die Festlegung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Hilfe einiger organischer Verbindungen von bekanntem Molekulargewicht. Das Mittel der ersten Versuchsreihen ergab für die Siedepunktskonstante 25,3. Anthracen, Benzil, Benzoesäure lieferten durchaus normales Molekulargewicht, während für Natriumacetat dasselbe bedeutend zu klein ausfiel. Raoult[2]) nimmt bei solchen Erscheinungen, wie sie in dem letzten Fall vorliegt, an, daß in der Lösung die Substanz mit einem Teil des Lösungsmittels verbunden sei und dadurch dessen wirksame Menge verringert werde. Auch durch die Vermehrung der wirksamen Substanzpartikel infolge teilweiser elektrolytischer Dissoziation könnten derartige Abweichungen erklärt werden.

Beckmann hat seiner theoretischen Berechnung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Hilfe der Arrhenius-Beckmannschen Formel die latente Verdampfungswärme 121, bestimmt von Berthelot im Jahre 1877, zu Grunde gelegt; sie berechnet sich auf 25,36; sie schien also die empirisch gefundene Konstante recht gut zu bestätigen. Nun haben aber in den letzten Jahren eine größere Zahl Forscher die latente Verdampfungswärme von Eisessig nachgeprüft und bedeutend kleinere Zahlen gefunden. So fand Brown[3]) 97,05, Favre

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 6, 449 (1890).
[2]) Compt. rend. 107, 442 (1888).
[3]) Journ. Chem. Soc. 83, 987 (1903).

und Silbermann[1]) 101,91, Louguinine[2]) 89,79, Ramsey und D. Marshall[3]) 92,7 und schließlich Schiff[4]) 93,4. Das Mittel all dieser Bestimmungen gibt für W den Wert 96,97. Setzt man diese Zahl in die Troutonsche Gleichung ein, die bekanntermaßen nur einen Annäherungswert zu berechnen erlaubt, so erhalten wir für die molekulare Siedepunktserhöhung die Größe 31,38.

Im folgenden soll nun zuerst untersucht werden, wie weit die bisher angenommene Konstante der neuerdings berechneten molekularen Siedepunktserhöhung standhält.

Zu diesem Zweck war es nötig, völlig wasserfreie Essigsäure herzustellen. Es wurde hierbei im allgemeinen nach der Vorschrift von de Visser[5]) und nach der von Harry C. Jones[6]) verfahren. Ein Kilo molekularer Eisessig „Kahlbaum“ wurde, nachdem er bei 12° völlig erstarrt war, ungefähr 24 Stunden bei 15° dem allmählichen Auftauen überlassen und so aufgestellt, daß jeder geschmolzene Tropfen abfließen konnte. Die so erhaltene Fraktion wurde abermals der gleichen Manipulation unterworfen, worauf der nunmehr höchst schmelzende Teil destilliert wurde. Die innerhalb eines zehntel Grades übergehende Menge zeigte einen Schmelzpunkt von 16,1° und diente als Lösungsmittel bei den nachfolgenden Versuchen.

Benzil

$C_6H_5CO \cdot COC_6H_5$; M = 210; Fp. = 94°.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunktserhöhung	Konstante
16,41	0,1500	0,91	0,123	—
16,41	0,1710	1,95	0,152	30,63
16,41	0,3386	2,98	0,300	30,53
16,41	0,5154	4,06	0,452	30,22

[1]) Ann. chim. phys. (3) 37, 461 (1894).
[2]) Compt. rend. 121, 557 (1895).
[3]) Zeitschr. phys. Chem. R. 21, 188 (1896).
[4]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 131 (1891).
[5]) Zeitschr. phys. Chem. R. 9, 767 (1892).
[6]) Zeitschr. phys. Chem. 13, 423, (1894).

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
15,20	0,1328	0,88	0,118	—
15,20	0,1164	1,64	0,112	29,28
15,20	0,2381	2,45	0,222	29,17
15,20	0,3657	3,28	0,339	29,19
15,20	0,5339	4,37	0,487	28,95

Mittel: 29,71.

Diphenylamin.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$; M = 169; Fp. = 54°.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
13,42	0,2212	1,65	0,285	—
13,42	0,2455	3,48	0,315	29,10
13,42	0,4919	5,31	0,640	29,51
13,42	0,7918	7,54	0,990	28,36
15,08	0,1716	1,13	0,205	
15,08	0,1682	2,24	0,207	31,40
15,08	0,3724	3,61	0,425	29,12
15,08	0,6134	5,20	0,685	28,50

Mittel: 29,33.

Benzoïn.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_5$; M = 212; Fp. = 134°.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
15,50	0,1778	1,14	0,168	—
15,50	0,2096	2,49	0,202	31,68
15,50	0,4284	3,89	0,400	30,70
15,50	0,6790	5,53	0,635	30,74

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
16,89	0,1807	1,07	0,147	—
16,89	0,1964	2,23	0,166	30,26
16,89	0,4052	3,47	0,340	30,05
16,89	0,6378	4,84	0,532	29,87

Mittel: 30,55.

Der gefundene Mittelwert sämtlicher Bestimmungen für die molekulare Siedepunktserhöhung beträgt 29,9.

Es ist dies ein Wert, der mit dem theoretisch berechneten zwar nicht völlig übereinstimmt, ihm aber doch bedeutend näher kommt, wie der bisher angenommene.

Ferner wurde die Essigsäure auf ihr Lösungsvermögen für anorganische Verbindungen geprüft. Es stellte sich heraus, daß nur einige Halogenide sich lösten, wie z. B. Ferrochlorid, Cobaltchlorür, die Halogenverbindungen der Alkalien und Erdalkalien; aber auch diese Bestimmungen waren unausführbar, da die betreffenden Salze sämtlich mit der Essigsäure reagierten, und zwar in der Art, daß sich ein Gleichgewicht herstellte von freier Essigsäure, dem betreffenden Acetat, dem Halogenid und schließlich von freier Halogenwasserstoffsäure; letztere, da mit Essigsäure flüchtig, war leicht bei einem entsprechenden Destillationsversuch in der Fraktion nachzuweisen.

Ein geeigneteres Lösungsmittel als für anorganische Körper ist die Essigsäure für organische, in Sonderheit für Acetate und zwar für fast alle. Eine gewisse Schwierigkeit bestand nur in der Reinigung der essigsauren Salze. Langes Stehenlassen über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure im Exsikkator führte zu keinem Ziel, da mit dem Wasser sich auch die Essigsäure verflüchtigte, und allem Anschein nach basische Salze restierten, die beim Lösen durch sich abspaltendes Wasser den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels erniedrigten. Ein gutes Resultat erreichte ich mit folgender Methode. Die von Merck bezogenen, möglichst reinen Acetate wurden aus moleku-

larem Eisessig wiederholt umkristallisiert, und die abgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge abfiltriert; hierauf wurden die so gereinigten Salze in einer kleinen tubulierten Retorte mit reiner Essigsäure übergossen. In einem Paraffinbad von der Temperatur von 180° wurde die überschüssige Säure bis zur Trockne abdestilliert. Das Übergießen mit Säure und das Abdestillieren wurde fünf- bis sechsmal wiederholt. Es resultierten, wie die leicht ausführbaren Metallbestimmungen ergaben, stets völlig neutrale Salze.

Natriumacetat.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
16,62	0,1838	1,11	0,439	—
16,62	0,1640	2,10	0,383	76,9
16,62	0,3424	3,17	0,805	76,4
16,62	0,5804	4,60	1,373	75,9
18,89	0,2004	1,06	0,445	—
18,89	0,1918	2,07	0,405	74,83
18,89	0,3894	3,12	0,820	75,04
18,89	0,6186	4,33	1,295	75,48

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 75,8.
Für CH_3COONa berechnet: . . . . 82,0.

Kaliumacetat.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
18,70	0,1660	0,89	0,273	—
18,70	0,1830	1,87	0,313	93,36
18,70	0,3822	2,93	0,660	92,47
18,70	0,6012	4,10	1,042	92,13

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
19,41	0,2385	1,23	0,396	—
19,41	0,2696	2,60	0,440	94,26
19,41	0,5354	3,99	0,879	93,70
19,41	0,7982	5,34	1,324	92,74

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 93,10.
Für CH_3COOK berechnet: . . . . . 98,15.

Lithiumacetat.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
18,56	0,1414	0,76	0,368	—
18,56	0,1780	1,72	0,437	65,50
18,56	0,3606	2,70	0,851	68,17
18,56	0,5516	3,74	1,259	70,48
20,86	0,1522	0,73	0,336	—
20,86	0,1676	1,53	0,376	63,81
20,86	0,3348	2,33	0,731	65,56
20,86	0,5062	3,15	1,074	67,70

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 66,80.
Für CH_3COOLi berechnet: . . . . . 66,03.

Bleiacetat.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
17,56	0,3202	1,82	0,158	—
17,56	0,3822	4,00	0,201	323,6
17,56	0,8566	6,70	0,444	328,1
17,76	0,2518	1,42	0,144	—
17,76	0,3626	3,47	0,196	311,1
17,76	0,7529	5,65	0,395	320,5

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 320,8.
Für $(CH_3COO)_2Pb$ berechnet: . . . . . 324,9.

Wismuthacetat.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
18,57	0,3360	1,81	0,150	—
18,57	0,3440	3,67	0,150	368,8
18,57	0,7074	5,62	0,307	370,5
18,57	1,1446	7,97	0,482	381,8
19,57	0,2820	1,44	0,118	—
19,57	0,2958	2,96	0,115	392,5
19,57	0,6482	4,75	0,254	389,3
19,57	1,0304	6,70	0,407	386,3

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 381,5.
Für $(CH_3COO)_3Bi$ berechnet: . . . . 385,5.

Baryumacetat.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
17,76	0,1834	1,03	0,117	—
17,76	0,2664	2,53	0,177	253,1
17,76	0,5675	4,24	0,379	251,8
17,76	0,8593	5,88	0,570	253,5
17,06	0,1738	1,02	0,117	—
17,06	0,2088	2,25	0,145	252,0
17,06	0,5146	4,03	0,358	251,6
18,38	0,3587	1,95	0,240	—
18,38	0,3590	3,92	0,230	253,9
18,38	0,8492	6,60	0,534	258,6

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 253,5.
Für $(CH_3COO)_2Ba$ berechnet: . . . . 255,4.

Strontiumacetat, $(CH_3COO)_2Sr = 205{,}6$.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
17,58	0,1662	0,95	0,142	(199,1)
17,58	0,1928	2,05	0,139	235,8
17,58	0,4508	3,52	0,298	257,3
17,58	0,6995	4,93	0,437	272,2
17,38	0,1482	0,85	0,114	(223,6)
17,38	0,1638	1,80	0,121	232,9
17,38	0,3384	2,81	0,242	240,5
17,38	0,5156	3,82	0,357	248,5
17,91	0,1764	0,99	0,138	(213,4)
17,91	0,1824	2,01	0,142	214,4
17,91	0,3716	3,06	0,284	218,4
17,91	0,6032	4,36	0,416	242,1

Calciumacetat, $(CH_3COO)_2Ca = 158$.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht
20,84	0,1457	0,70	0,128	(163,2)
20,84	0,1748	1,54	0,117	214,4
20,84	0,3800	2,52	0,241	226,2
19,08	0,1224	0,64	0,113	(169,7)
19,08	0,1355	1,35	0,107	198,4
19,08	0,2756	2,08	0,209	206,6
18,60	0,1106	0,59	0,095	(187,2)
18,60	0,1182	1,23	0,083	228,9
18,60	0,2458	1,92	0,181	218,3
17,74	0,1031	0,57	0,104	(167,1)
17,74	0,1238	1,28	0,094	222,0
17,74	0,2813	2,28	0,207	229,0

Wie die vorliegenden Versuche ergeben, zeigen die essigsauren Salze zumeist normales Verhalten. Natrium- und Kaliumacetat lassen ein nur wenig zu niedriges Molekulargewicht beobachten; eine Erscheinung, die wohl die beste Erklärung findet durch die Annahme, daß die wirksame Substanz durch minimale elektrolytische Dissoziation um einen kleinen Prozentsatz vermehrt ist. Gerade auf das Gegenteil deuten die Versuche mit Calcium- und Strontiumacetat; hier wird wohl mit Recht angenommen, daß eine mit der Konzentration steigende Assoziation das zu hoch gefundene Molekulargewicht verursacht.

B. Über die Molekulargrößen einiger flüchtiger Stoffe.

Hat die Molekulargewichtsbestimmung nichtflüchtiger Substanzen nach der Siedemethode durch ihre einfache Handhabung allenthalben praktische Anwendung gefunden, so stehen der Bestimmung von Substanzen, welche sich nicht unbeträchtlich mit dem Lösungsmittel verflüchtigen, nach der gleichen Methode noch immer reichliche Schwierigkeiten entgegen.

Beckmann und Stock[1]) fanden bei ihren Studien über Jod in Benzol infolge der Mitverflüchtigung von Jod zu große Molekulargewichte und sahen sich daher gezwungen, der Flüchtigkeit des Jods in diesem Lösungsmittel Rechnung tragend, eine Korrektur anzubringen. Sie ermittelten dieselbe aus der bekannten Arrhenius-Beckmannschen Formel, als auch indirekt aus den Formeln von Planck[2]) und Nernst[3]). So wurde die für die Bestimmung von Molekulargrößen geltende Formel $M = \frac{g_2 K}{\Delta}$ durch den Ausdruck $M = \frac{g_2 \cdot K}{\Delta}(1-\alpha)$ auch für flüchtige Stoffe erweitert, in welchem $g_2 =$ Gramm Substanz auf 100 g Lösungsmittel, M das gesuchte Molekulargewicht, K die molekulare Siedepunktserhöhung und Δ die beobachtete Siedepunktserhöhung ist, während α das Gewichtsverhältnis der Konzentration des Jods im Dampf zu der in der siedenden Lösung bezeichnet. Durch Multiplikation des Ausdrucks $\frac{g_2 K}{\Delta}$

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 17, 107 (1895).
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 408 (1888).
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 110 (1891).

mit dem Korrektionsfaktor $(1-\alpha)$ erhielten Beckmann und Stock Werte die mit J_2 übereinstimmten.

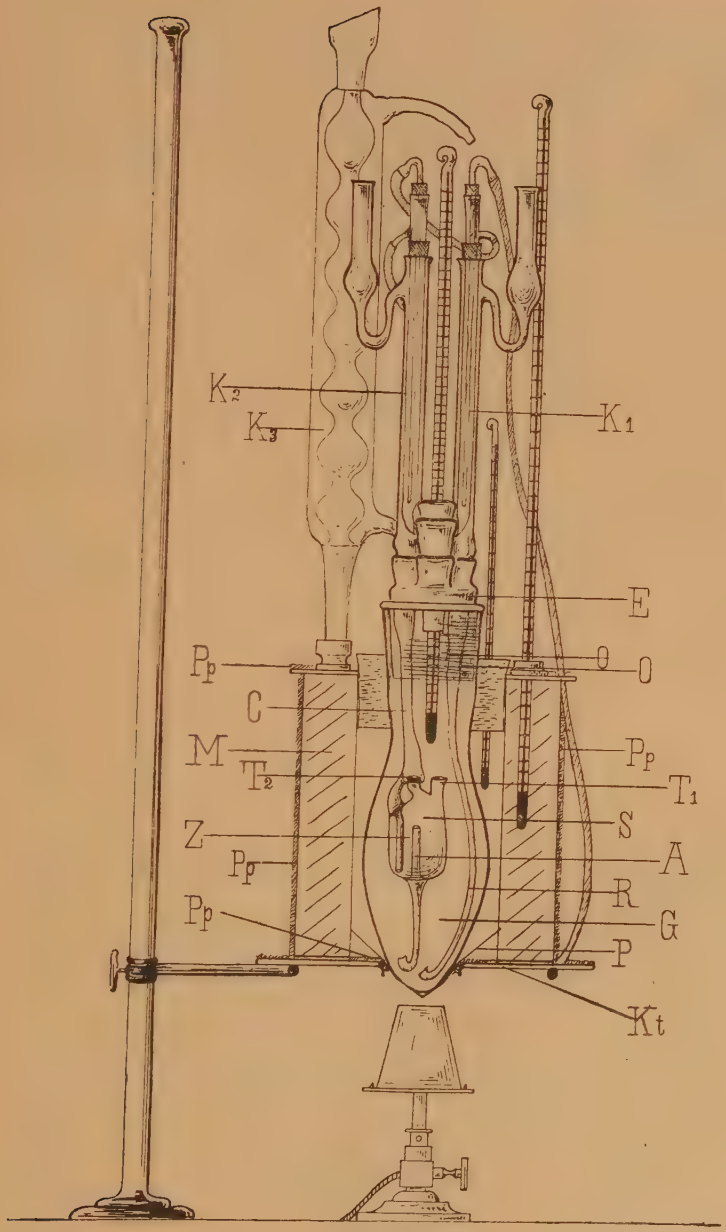
Die flüchtigen Stoffe lassen sich in zwei Gruppen teilen:

a) solche, denen als gelöste Substanz und als Gas gleiche Molekulargrößen zukommen, in diesem Falle wird zufolge des Henryschen Gesetzes α eine Konstante sein;

b) solche, die in Lösung und als Gas in merklich verschiedenem Molekularzustande sich befinden; ist dies aber der Fall, so werden die Werte für α stark variieren und je nachdem mit zunehmender Konzentration wachsen oder fallen.

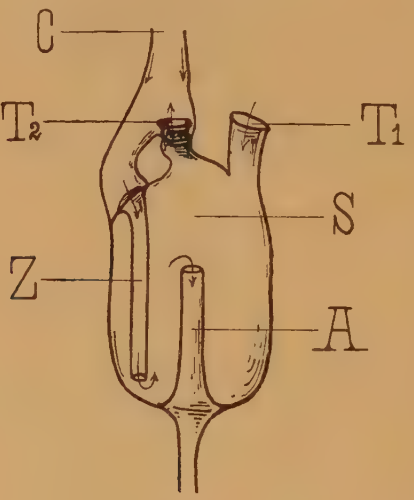
Eine Reihe von Forschern haben nun bereits diese α-Werte und zwar besonders von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt; sie finden jedoch sehr verschiedene Werte, so schwankt z. B. die Größe α für Jod in Benzol von 0,08 bis 0,30. War auch die Konstruktion der benutzten Apparate von einander sehr verschieden, so war es doch in allen Fällen unumgänglich, einen Teil der Flüssigkeit abzudestillieren, um die Konzentration im Dampf bestimmen zu können. Hierbei war nicht immer für den nötigen Wärmeschutz genügend Sorge getragen, so daß die erhaltenen Schwankungen nur zu leicht durch partielle Dampfentmischung verursacht sein konnten. Aus diesem Grunde wurden die Versuche in einem neu konstruierten Apparat wiederholt, dessen Einrichtung erhoffen ließ, daß diese Fehlerquelle beseitigt würde. Was die Konstruktion und Handhabung des neuen Apparates anbelangt, so sei hier eine Beschreibung eingefügt.

In der Hauptsache besteht der Apparat aus zwei Gefäßen, dem Sammelgefäß S und dem dasselbe umgebende Siedegefäß G. Den Verschluß des letzteren bildet ein geschliffener Einsatz E, der wiederum drei Schliffe besitzt. Die eine Öffnung erlaubt die Einführung eines Thermometers, die anderen beiden sind für die Kühlrohre K_1 und K_2 bestimmt. Während Kühlrohr K_1 in seiner Verlängerung R bis auf den Boden des Siedegefäßes reicht, trägt Kühlrohr K_2 das Sammelgefäß S. Das birnenförmige Siedegefäß G ist so groß, daß es bis zum



Figur 2.

Boden des Sammelgefäßes 125 ccm faßt. Wird nun die eingefüllte Flüssigkeit bis zum lebhaften Sieden erhitzt, so nehmen die sich entwickelnden Dämpfe ihren Weg durch den Tubus T_1 und T_2, schließlich durch das Rohr C und verdichten sich an den Wänden des Kühlers K_2, der in einer sich an das äußere Rohr anschmiegenden Spitze ausgezogen ist, um ein plötzliches Heruntertropfen zu vermeiden; infolgedessen läuft



Figur 3.

die kondensierte Flüssigkeit an den Wandungen des Rohres C gleichmäßig herab. Ein bei T_2 trichterförmig vorspringender Rand hindert die herabrieselnde Flüssigkeit durch T_2 in das Sammelgefäß einzutreten, zwingt sie vielmehr, in dem Zuflußrohr Z zurückzufließen. In dem Behälter S wird sich nun so viel kondensierter Dampf ansammeln, bis das Niveau den oberen Rand des Abflußrohres A erreicht und die Flüssigkeit durch dasselbe zu der siedenden Lösung zurückfließt. Durch diesen Strom, der sich vom Boden nach der Oberfläche des Gefäßes bewegt, wird für eine innige Mischung der kondensierten Flüssigkeit gesorgt. Das bereits erwähnte Rohr R, das mit dem Kühler K_1 in Verbindung steht und bei O zwei nach

innen eingedrückte Öffnungen aufweist, bezweckt, dadurch daß die Dämpfe erst bei O, also bedeutend oberhalb von T_1 in das Rohr eintreten, ein völlig gleichmäßiges Gasgemisch und vermeidet jegliche Entmischung in dem mittleren Teile des Siedegefäßes selbst. Das Rohr R, das die durch O aufgestiegenen und an dem Kühler K_1 verdichteten Dämpfe ableitet, legt sich ziemlich eng an die Wandungen des Siedegefäßes an, um die durch T_1 einströmenden Dämpfe nicht etwa abzukühlen und auf diese Weise Fehler zu veranlassen. Einen ausgezeichneten Wärmeschutz gegen die Temperatur der Umgebung gewährt ein dem bekannten Glassiedemantel analog konstruierter Kupfermantel M, der an seinen Außenflächen mit starker Asbestpappe Pp umkleidet ist. Seine Unterlage bildet die Kupferplatte Kt, die ebenfalls mit Asbestpappe belegt ist und nur für den Boden des Mantels einen Ring frei läßt, damit Kupfer auf Kupfer zu liegen kommt; hierdurch wird die Wärme vom Bunsenbrenner der Flüssigkeit im Mantel direkt zugeführt. Im Zentrum zeigt die Heizplatte einen größeren kreisförmigen Ausschnitt, dessen Rand ein wenig nach unten umgebogen ist. Ein auch hier vorhandener Asbestbelag vermeidet, daß das Siedegefäß sich direkt an den Kupferrand anlegt. Ein um den unteren Teil des Siedegefäßes tütenförmig umgelegtes Stück Asbestpapier P schützt vor der unmittelbaren Einwirkung der Flamme. Den oberen Raum zwischen Wärmemantel und Siedegefäß schließt ein passend geschnittener Kork ab und verleiht zugleich dem inneren Apparat genügenden Halt. Zwei an den oberen Enden der Kühlrohre K_1 und K_2 angebrachte Chlorcalciumrohre vermitteln den Druckausgleich.

Die α-Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt. Nachdem das innere Gefäß mit ca. 100 g Lösungsmittel und der betreffenden Substanz beschickt war, wurde der Apparat zusammengesetzt und angeheizt. Bei den ersten Versuchen dienten ungefähr 80 erbsengroße Glasperlen und 60 Platintetraeder als Siedeerleichterer, später ergaben Parallelversuche, daß 20 g Tonscherben gleich gute Dienste leisteten; jedoch durften die Scherben nicht zu klein geschlagen sein, damit sie

die Öffnungen der beiden Abflußröhren A und R nicht verstopften. Als Heizquelle genügte bei niedrig siedenden Lösungsmitteln wie bei Benzol etc. ein einziger Bunsenbrenner. Die von dem Siedegefäß nicht aufgenommene Wärme wurde von der kupfernen Heizplatte so stark absorbiert, daß sie vollständig hinreichte, das Benzol des Wärmemantels in lebhaftes Sieden zu bringen. Ein in dem Gaszuleitungsschlauch eingeschalteter Mikrometerhahn sorgte für eine konstante Flammengröße. War der ganze Apparat genügend durchwärmt, sodaß die drei angebrachten Thermometer annähernd den Siedepunkt des Lösungsmittels zeigten, so wurde die Flüssigkeit ungefähr zwei Stunden lang im Sieden erhalten. Zwar ergaben angestellte Versuche mit nur halb- und einstündiger Siededauer gleich gute Resultate, aber trotzdem wurde der Sicherheit wegen bei allen Bestimmungen das zweistündige Sieden beibehalten. Nach dieser Zeit wurde der Brenner entfernt und der Apparat der Abkühlung überlassen.

War die Temperatur auf Zimmerwärme gesunken, so wurden durch die Öffnung des Thermometereinsatzes ca. 10 ccm von dem Inhalt des Siedegefäßes wie von dem des Sammelbehälters herauspipettiert, im Erlmeyer mit eingeschliffenen Glasstopfen gewogen und ihre Konzentrationen bestimmt.

Bezeichnet g die Anzahl der Gramme Substanz in der siedenden Lösung, bezogen auf 100 g Lösungsmittel, und g_1 die Anzahl der Gramme Substanz in dem kondensierten Dampf, ebenfalls bezogen auf 100 g Lösungsmittel, so ist $\frac{g_1}{g} = a$.

Ein vorgenommener Siedeversuch, bei dem eine fünfprozentige Benzil-Benzollösung zwei Stunden lang siedete, bewies dadurch, daß in der kondensierten Flüssigkeit im Sammelgefäß auch nicht die geringsten Spuren von Benzil nachzuweisen waren, daß Fehler durch etwaiges Überspritzen der siedenden Flüssigkeit ausgeschlossen sind.

I. Zur Bestimmung der Molekulargröße des Jods.

Anlaß zu diesen Untersuchungen war die viel diskutierte Frage nach der Molekulargröße des Jods. In Sonderheit hatte die Tatsache, daß das Jod in seinen Lösungen verschiedene Farben, bald violette, bald rötliche, bald braune zeigte, zu der Ansicht geführt, daß das Jod in den verschiedenen Lösungen teils einfache, teils komplexe Moleküle habe.

Im Gegensatz zu Loeb[1]) und Paternò und Nasini,[2]) die besonders diese Meinung vertraten, stellten Beckmann[3]) nach der von ihm gefundenen Methode sowie Nernst[4]) und Hertz[5]) das Molekulargewicht des Jods auf J_2 fest. Andere Forscher wie Gautier und Charpy[6]) sowie Krüss und Thiele[7]) kamen teilweise von einem anderen Gesichtspunkte ausgehend auf eine verschiedenartige Molekularbeschaffenheit des Jods wieder zurück. Jedoch war dieser Standpunkt nicht haltbar, da eine Reihe von neueren Untersuchungen, wie von Beckmann und Stock[8]), Biddle[9]), Kirchhoff[10]), Popa[11]) unzweideutig beweisen, daß dem Molekül die Form J_2 zuzuschreiben ist, unabhängig von Farbe und Lösungsmittel. Selbst Oddo schließt sich in seiner dritten Abhandlung[12]) dieser

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 606, (1888).
[2]) Berl. Ber. 21, 2155, (1888).
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 5, 76, (1890).
[4]) ebenda 6, 25. (1890).
[5]) ebenda 6, 358, (1890).
[6]) Compt. rend. 110, 183, (1890).
[7]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 52, (1894).
[8]) Zeitschr. phys. Chem. 17, 107, (1895).
[9]) Americ. Chem. Journ. 29, 341, (1903).
[10]) Inaug.-Dissert., Leipzig (1902).
[11]) Inaug.-Dissert., Leipzig (1903).
[12]) Gazz. chimic. 32, 107—138, (1902).

Auffassung an, nachdem er durch seine früheren Arbeiten[1]) zu ganz anderen Ergebnissen gekommen war. Schien so der Zweifel über die Molekulargröße des Jods beseitigt, so war doch der Wert für den Korrektionsfaktor a noch keineswegs definitiv festgelegt. Jeder einzelne Forscher findet für ein- und dasselbe Lösungsmittel und trotz der Übereinstimmung der Resultate mit den von ihm benutzten Apparaten einen besonderen Wert, so daß die bisher gefundenen Größen für a z. B. bei Benzol von 0,08—0,3 schwanken. Aus diesem Grunde wurden die Molekulargewichtsbestimmungen von Jod wieder aufgenommen und mit dem neuen Apparat die a-Werte neu bestimmt.

1. Jod in Benzol.

Die a-Messungen wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie die oben beschriebenen. Mit $\frac{n}{10}$ resp. $\frac{n}{100}$ Thiosulfatlösung wurde der Jodgehalt der einzelnen Lösungen bestimmt. Schwezow[2]) bezeichnet Benzol als empfindlichsten Indikator für die Jodometrie; trotzdem wurde bei den hier ausgeführten Titrationen Stärkelösung hinzugesetzt, da der Farbenumschlag in rotviolett das Herannahen der Endreaktion leichter erkennen ließ. Es wurden 9 von einander vollständig unabhängige Versuche ausgeführt.

g'	g	a
0,047	0,346	0,135
0,196	1,405	0,140
0,268	1,815	0,147
0,459	3,057	0,150
0,571	3,695	0,154
0,657	4,639	0,142
0,732	5,263	0,139
0,965	6,836	0,141
1,182	8,052	0,147

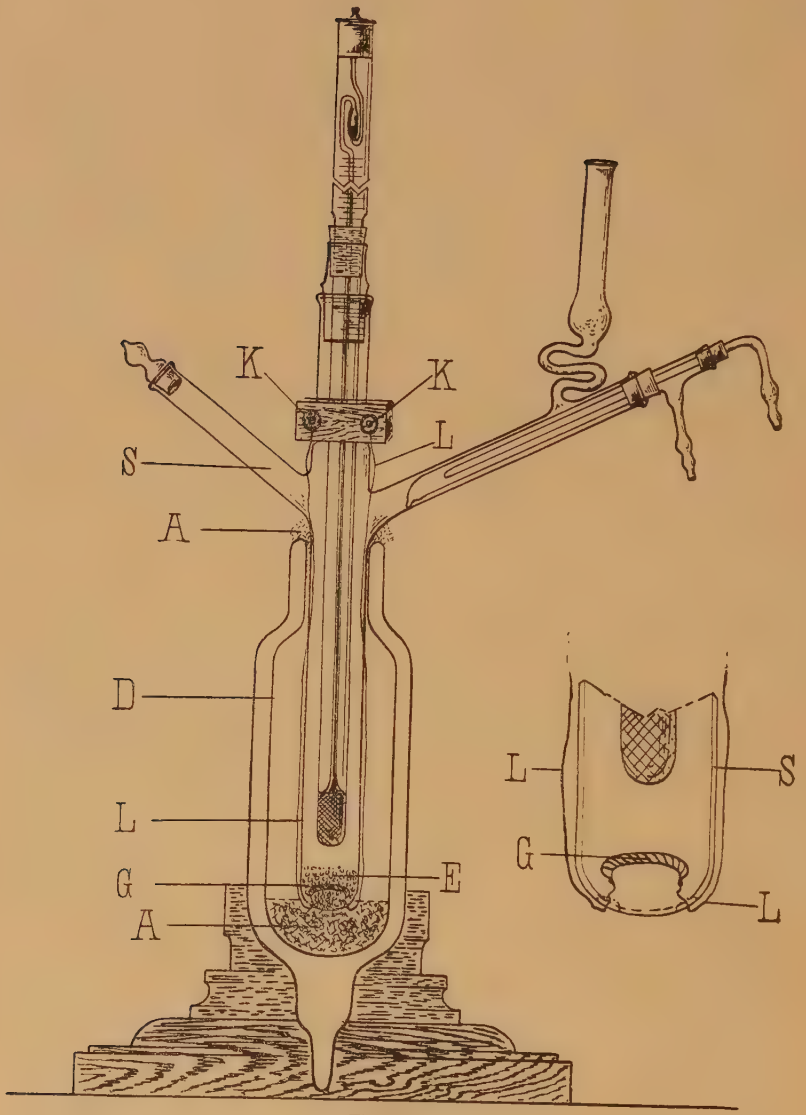
[1]) Gazz. chimic. 29, II 343, (1899) und 31, II 222, (1901).

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 44, 85 (1905).

Der Mittelwert der acht letzten Bestimmungen beträgt für α 0,146.

Abgesehen von der ersten Bestimmung, bei der sich die Versuchsfehler wegen der großen Verdünnung naturgemäß vergrößern, zeigen die α-Werte eine gute Konstanz. Die kleinen Differenzen, die immerhin beobachtet werden, können durch den schwankenden Barometerstand verursacht sein. Im übrigen kommen diese kleinen Abweichungen für den vorliegenden Zweck nur wenig in Betracht, da ja nicht α selbst, sondern $(1-\alpha)$ als Korrektur einzuführen ist, sodaß auch die größte Schwankung nicht einmal 1 % in den berechneten Molekulargewichten beträgt. Um bei den Molekulargewichtsbestimmungen von früheren Versuchen völlig unabhängig zu sein, wurde auch die molekulare Siedepunktserhöhung neu bestimmt. Dies schien besonders wichtig, da gerade bei Benzol je nach der Versuchsanordnung von den verschiedenen Beobachtern verschiedene Werte für K aufgestellt wurden; früher wurde allgemein 26,1 angenommen, während man in neuerer Zeit[1]) 24,3 als die richtige Konstante anzusehen geneigt war. Um den Einfluß des Barometerdrucks nach Möglichkeit auszuschalten, der bekanntermaßen ja auch auf die Zufuhr des Leuchtgases wirkt, wurde auf elektrischem Wege geheizt: eine Methode, die besonders bei sehr niedrig siedenden Lösungsmitteln schon recht gute Resultate aufzuweisen hat. Bigelow[2]) hatte früher schon den elektrischen Strom als Heizquelle empfohlen; er glaubt sogar durch eine lange Spirale aus dünnem Platindraht die Siedeerleichterer entbehren zu können; allein seine eigenen Beispiele wie ein von mir diesbezüglich wiederholter Versuch beweisen, daß ohne Granaten eine Überhitzung eintritt, die einwandsfreie Bestimmungen unmöglich macht. Der Apparat, in dem nachfolgende Messungen ausgeführt wurden, wies einige Änderungen gegen den von Bigelow beschriebenen auf. Zwei ziemlich starke am Boden eingeschmolzene Platindrähte tragen einen

[1]) Beckmann: Zeitschr. phys. Chem. 53, 137 (1905).
[2]) Americ. chem. Journ. 22, 280—287, (1899).



Figur 4.

Glassteg (G) (Figur 4), um den ein ca. 9 cm langer Platindraht von der Stärke von 0,1 mm gewickelt ist. Diese Vorrichtung hat den Vorteil gegen die früher kreisförmigen Spiralen,

daß die Siedeerleichterer durch Aufeinanderdrücken der Drähte einen Kurzschluß nicht herbeiführen können. Die beiden Leitungsdrähte (L) führen außerhalb des Siederohres (S) entlang und sind mit zwei Klemmschrauben (K) verbunden, die in einer Holz- oder besser noch Hartgummifassung eingelassen sind und die Stromverbindung vermitteln. Um unter möglichst gleichen Bedingungen wie bei den α-Bestimmungen die Messungen auszuführen, schützte auch in diesem Falle ein Glassiedemantel mit Benzol die eigentliche Siederöhre; späterhin fand ein Dewarsches Gefäß (D) Verwendung, dessen Boden mit Asbestwolle (A) angefüllt war, um dem Apparat genügend Halt zu geben. Die obere Öffnung des Dewarschen Gefäßes war mit Asbestwolle gut verschlossen, um das Entstehen von Luftströmungen zu verhindern. Ein System von Widerständen erlaubte den elektrischen Strom auf das genaueste zu regeln. 2,6 Ampère genügten, um das Lösungsmittel in lebhaftes Sieden zu bringen. Ein Glühen des Heizdrahtes ist unter allen Umständen zu vermeiden, da sonst unmittelbar Verkohlung des Benzols eintritt.

Der Beckmann-Thermometer war erst einige Tage vorher von der physikalisch-technischen Reichsanstalt speziell für die Temperatur von 80° geprüft; ein Grad auf der Skalaeinteilung entsprach 1,027°.

Neubestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung für Benzol.

Mit Benzil.

Glassiedemantel als Wärmeschutz.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunktserhöhung	Konstante
21,23	0,2908	1,37	0,170	—
21,23	0,3119	2,84	0,180	25,68
21,23	0,6147	4,25	0,354	25,70
21,23	1,0025	6,09	0,568	25,26

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
20,27	0,2592	1,38	0,154	—
20,27	0,3410	2,96	0,205	25,64
20,27	0,7330	4,90	0,450	26,13
20,27	1,1414	6,80	0,688	25,66

Dewarsches Gefäß als Wärmeschutz.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
20,45	0,2872	1,40	0,177	—
20,45	0,3154	2,95	0,191	26,09
20,45	0,6460	4,57	0,388	25,88

Auf Grund dieser Bestimmungen wurde für die molekulare Siedepunktserhöhung für Benzol 25,70 angenommen.

Folgender Versuch, bei dem der Glassiedemantel durch den üblichen einfachen Glaszylinder mit Glimmerplatte ersetzt war und bei dem ein Mikrobrenner als Heizquelle diente, ergab annähernd den alten Wert für K = 24,7.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
15,5	0,2958	1,91	0,144	—
15,5	0,2952	3,82	0,226	24,91
15,5	0,6308	5,98	0,474	24,48
15,5	0,9870	8,29	0,750	24,72

Es ist dies ein Beweis, wie viel Bedeutung einer gleich hohen und konstanten Außentemperatur für exakte Bestimmungen beizumessen ist.

Kurz nach Einwurf der Substanz war bei allen Versuchen mit elektrischer Heizung in dem Siederohr ein schwacher Nebel zu beobachten, der sich bei der Heizmethode mit Gas niemals gezeigt hatte. Durch eine vorgenommene Destillation wurde

festgestellt, daß fein verteiltes Benzil diese wolkenartige Erscheinung bedingt hatte. Die versprühte Substanz war jedoch so minimal an Gewicht, daß sie auf die Messung keinen Einfluß haben konnte. Bei den folgenden Jodbestimmungen blieb das Siederohr frei von jeglicher Trübung.

Molekulargewichtsbestimmung von Jod in Benzol; $J_2 = 253{,}7$.

Glassiedemantel als Wärmeschutz.

$K = 25{,}7$; $\alpha = 0{,}146$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht beobacht.	Molekulargewicht korrigiert
22,28	0,3835	1,72	0,154	—	—
22.28	0,4042	3,53	0,163	284,6	243,6
22,28	0,7620	5,27	0,287	287,9	245,9
22,28	1,1950	7,13	0,467	294,7	251,7
20,27	0,4064	2,00	0,175	—	—
20,27	0,3578	3,77	0,156	290,3	248.0
20,27	0,6920	5,40	0,300	292,3	249,6
20,27	1,1908	7,85	0,510	295,5	252,4

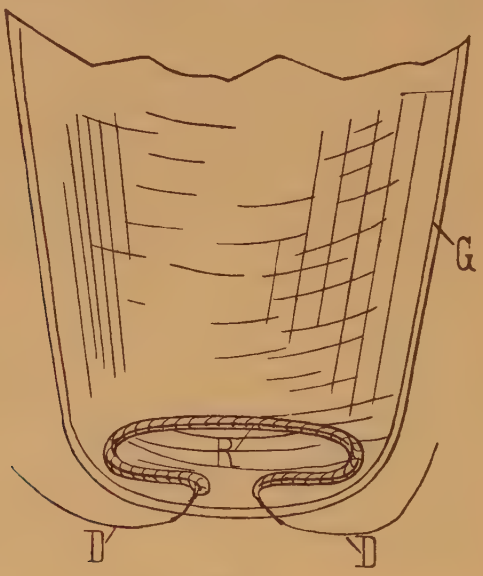
Mittel: 290,9; 248,5.

Dewarsches Gefäß als Wärmeschutz.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht beobacht.	Molekulargewicht korrigiert
20,30	0,3374	1,66	0,144	—	—
20,30	0,3512	3,38	0,156	284,5	243,0
20,30	0,6320	4,77	0,277	288,3	246,2
20,30	1,0858	7,05	0,467	293,9	251,0

Um schließlich bei der α-Bestimmung völlig analoge Verhältnisse wie bei den Molekulargewichtsbestimmungen zu haben,

wurde auch noch ein α-Versuch mit elektrischer Heizung ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Öffnung in der Heizplatte durch starke Asbestpappe verschlossen; etwas Asbestwolle stützte das Siedegefäß. Der kupferne Wärmemantel wurde vermittels eines Kranzbrenners geheizt. In dem Siedegefäß selbst war, wie Fig. 5 zeigt, ein Glasring R angebracht, um den



Figur 5.

ein 50 cm langer Platindraht spiralig gewickelt war. Im übrigen war die Anordnung die gleiche wie bei den früheren Versuchen. Bei der vorgenommenen Messung betrug die Konzentration des Dampfes 0,532 % und die der siedenden Lösung 3.605 %, mithin bestätigte die Größe 0,148 für α die früheren Resultate auf das beste.

2. Jod in Kohlenstofftetrachlorid.

Das von Kahlbaum, Berlin, bezogene Präparat wurde wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis daß dieselbe nicht mehr gefärbt wurde; zur Entfernung der Schwefel-

säure wurde dann mit Natronlauge und schließlich mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das gereinigte Präparat rektifiziert und die konstant übergehende Fraktion vermittels eines durchgeleiteten trockenen Luftstroms von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit.

Da bereits aus einer ca. dreiprozentigen Jodlösung beim Abkühlen Jod auskristallisiert, wurde bei den α-Bestimmungen die Flüssigkeit aus dem Siedegefäß vor dem Erkalten und mit angewärmten Pipetten herausgehoben.

Bestimmung von α.

g'	g	α
0,179	0,531	0,336
0,362	1,107	0,325
0,654	2,120	0,308
0,961	3,225	0,298
		Mittel: 0,317.

Wie die ausgeführten Untersuchungen zeigen, sinkt mit steigender Konzentration der Wert für α; für den Faktor $(1—\alpha)$ sind die Abweichungen jedoch so minimal, daß bei der Korrektur der beobachteten Molekulargewichte das Mittel der bestimmten α-Werte in Rechnung gezogen wurde.

Neubestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung für Kohlenstofftetrachlorid.

Mit Benzil.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
30,83	0,2634	0,85	0,197	—
30,83	0,3254	1,91	0,250	49,66
30,83	0,6570	2,98	0,501	49,39
30,83	1,0174	4,16	0,760	48,36

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
30,02	0,3539	1,18	0,277	—
30,02	0,3990	2,51	0,313	49,49
30,02	0,8256	3,83	0,634	48,38
30,02	1,2590	5,75	0,955	47,83

Als Mittel wurde 48,8 angenommen.

Molekulargewichtsbestimmung von Jod in Kohlenstofftetrachlorid; $J_2 = 253{,}7$.

$K = 48{,}8$; $\alpha = 0.317$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht	
				beobacht.	korrigiert
30,13	0,3300	1,10	0,146	—	—
30,13	0,3782	2,35	0,164	372,6	254,5
30,13	0,7312	3,34	0,326	363,6	248,3
30,21	0,3624	1,20	0,159	—	—
30,31	0,3448	2,35	0,154	361,5	246,9
30,21	0,7224	3,63	0,315	370,0	252,7
30,21	1,1682	5,15	0,503	374,8	256,0
				Mittel: 368,5;	251,7.

3. Jod in Chloroform.

Um den Alkohol aus dem Chloroform zu entfernen, wurde das Präparat einigemal mit Wasser geschüttelt und dann in gleicher Weise wie Kohlenstofftetrachlorid getrocknet.

Auch hier mußten bei der α-Bestimmung wegen der relativ geringen Löslichkeit von Jod in kaltem Chloroform die Pipetten vorgewärmt werden.

Bestimmung von α.

g'	g	α
0,096	0,574	0,168
0,160	1,007	0,159
0,322	2,150	0,150
0,499	3,435	0,145
0,627	4,513	0,139

Mittel: 0,152.

Wie bei Kohlenstofftetrachlorid sinkt auch hier der α-Wert mit steigender Konzentration.

Neubestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung von Chloroform.

Mit Benzil.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
29,97	0,3220	1,08	0,169	—
29,97	0,3350	2,19	0,203	38,21
29,97	0,6734	3,32	0,423	39,55
29,97	1,0482	4,57	0,662	39,78
30,00	0,2492	0,83	0,128	—
30,00	0,3336	1,94	0,200	37,85
30,00	0,6492	2,99	0,397	38,56
30,00	1,0316	4,27	0,637	38,88

Der Mittelwert beträgt 38,80.

Molekulargewichtsbestimmung von Jod in Chloroform; $J_2 = 253{,}7$.

$K = 38{,}80$; $\alpha = 0{,}152$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht beobacht.	Molekulargewicht korrigiert
30,05	0,2837	0,94	0,115	—	—
30,05	0,3138	1,90	0,151	294,4	249,7
30,05	0,6536	3,12	0,270	310,1	263,0
30,05	1,0202	4,35	0,407	321,5	272,6
30,00	0,3466	1,16	0,128	—	—
30,00	0,2838	2,37	0,118	308,5	261,6
30,00	0,6474	3,32	0,272	305,4	259,0
30,00	1,0378	4,62	0,421	316,3	268,2
			Mittel:	309,4;	262,3.

4. Jod in Essigester.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde über einige blanke Natriumstücke auf dem Wasserbade schnell abdestilliert. Das Destillat wurde abermals rektifiziert; die innerhalb eines halben Grades übergehende Fraktion konnte direkt zur Bestimmung benutzt werden.

Essigester bewies eine bedeutend größere Lösungsfähigkeit für Jod wie Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform.

Bestimmung von α.

g'	g	α
0,074	0,611	0,121
0,156	1,243	0,125
0,305	2,671	0,114
0,480	3,923	0,122
	Mittel:	0,121.

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen in Benzol ergab sich für a auch hier ein konstanter Wert.

Neubestimmung der
molekularen Siedepunktserhöhung von Essigester.

Mit Benzil.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
20,10	0,2356	1,17	0,151	—
20,10	0,2860	2,61	0,191	28,19
20,10	0,5920	4,14	0,398	28,37
20,10	0,9444	5,90	0,624	27,91
20,00	0,2836	1,42	0,167	—
20,00	0,3142	2,99	0,205	27,46
20,00	0,5962	4,40	0,392	27,64
20,00	0,9254	6,04	0,611	27,73

Mittel: 27,88.

Molekulargewichtsbestimmung von Jod in Essigester;
$J_2 = 253{,}7$.

$K = 27{,}88$; $a = 0{,}121$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht	
				beobacht.	korrigiert
20,00	0,2660	1,33	0,130	—	—
20,00	0,2906	2,78	0,145	279,4	245,5
20,00	0,6303	4,48	0,314	279,8	246,0
20,00	1,0745	6,20	0,537	272,6	239,6
20,25	0,2676	1,32	0,134	—	—
20,25	0,3106	2,85	0,152	281,3	247,3
20,25	0,6796	4,68	0,329	284,4	250,0
20,25	1,0268	6,40	0,524	269,8	237,1

Mittel: 276,2; 244,2.

5. Jod in Methylal.

Das zu den Bestimmungen verwendete Präparat wurde nach Brühl mit Chlorcalcium getrocknet und dann rektifiziert. Die letzten Spuren Feuchtigkeit wurden vermittels eines langsam durchgeleiteten Stromes von trocknem Kohlensäuregas entfernt.

Jod ist in Methylal reichlich löslich, sodaß sich beim Erkalten der hier untersuchten Lösungen keine Jodkristalle abschieden.

Bestimmung von α.

g'	g	α
0,052	3,662	0,014
0,035	2,723	0,013

Wie die beiden vorliegenden Untersuchungen ergeben, ist die Flüchtigkeit von Jod in siedendem Methylal nur äußerst gering, sodaß die Bestimmungen auf geringere Konzentrationen nicht ausgedehnt wurden.

Bei den folgenden Versuchen war es erforderlich die Menge des Lösungsmittels durch Zurückwägen nach beendeter Bestimmung festzustellen, da wegen des niedrigen Siedepunktes von Methylal ein geringer Verlust während des Siedens unvermeidlich war.

Neubestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung von Methylal.

Mit Benzil.

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunktserhöhung	Konstante
20,15	0,2570	1,28	0,101	—
20,15	0,2894	2,72	0,143	20,91
20,15	0,5714	4,12	0,277	20,52
20,15	0,8898	5,70	0,428	20,35

g Lösungsmitt.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Siedepunkts-erhöhung	Konstante
20,10	0,3062	1,53	0,136	—
20,10	0,3008	3,02	0,144	20,21
20,10	0,6260	4,64	0,298	20,10
20,10	0,9900	6,45	0,472	20,12

Die molekulare Siedepunktserhöhung im Mittel ist 20,40.

Molekulargewichtsbestimmung von Jod in Methylal; $J_2 = 253{,}7$.

$K = 20{,}4$; $\alpha = 0{,}013$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht	
				beobacht.	korrigiert
19,05	0,2754	1,45	0,106	—	—
19,05	0,2884	2,97	0,120	257,4	254,0
19,05	0,5952	4,58	0,249	256,0	252,7
19,05	0,9292	6,34	0,397	250,7	247,4
19,28	0,2775	1,44	0,108	—	—
19,28	0,2948	2,97	0,118	264,3	260,9
19,28	0,6148	4,63	0,252	258,1	254,8
19,28	0,9571	6,40	0,395	256,4	253,0

Mittel: 257,1; 253,8.

Wie die folgende Übersichtstabelle leicht erkennen läßt, bestätigen die vorliegenden Resultate für alle Lösungsmittel — unabhängig von der Farbe der Lösung — die von Beckmann und Stock (l. c.) u. a. gefundene Molekulargröße für Jod $= J_2$, obwohl die α-Werte teilweise recht erheblich von den bisher aufgestellten Größen abweichen.

Lösungsmittel	K	α	Mittel d. gefundenen Molekulargewichte		Farbe der Lösung
			beobacht.	korrigiert	
Benzol	25,7	0,146	290,9	248,5	rot
Kohlenstofftetrachlorid . . .	48,8	0,317	368,5	251,7	rötlichviolett
Chloroform . .	38,8	0,152	309,4	262,3	rotviolett
Essigester . . .	27,9	0,121	276,2	244,2	braun
Methylal . . .	20,4	0,013	257,1	253,8	braun

Für Benzol, Essigester und Methylal ist α eine Konstante, während die Flüchtigkeit von Jod in siedendem Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform mit steigender Konzentration abnimmt. Es ist auffallend, daß diese Erscheinung gerade bei den beiden Flüssigkeiten auftritt, die Jod weniger leicht lösen, sodaß sich die Konzentrationen der untersuchten Lösungen bereits der Lösungsgrenze nähern. Das Abfallen der α-Werte mit steigender Konzentration läßt vermuten, daß das Jod in siedendem Kohlenstofftetrachlorid und in siedendem Chloroform zu einem gewissen wenn auch sehr geringen Teil polymerisiert ist.

Die neu bestimmten molekularen Siedepunktserhöhungen der fünf Flüssigkeiten bestätigen im allgemeinen die früher gefundenen Werte.

II. Eisessig in Benzol.

Als ein Repräsentant der Gruppe der flüchtigen Substanzen, die in Lösung und als Gas in merklich verschiedenem Molekularzustande sich befinden, ist Eisessig anzusehen, wenn Benzol als Lösungsmittel dient. Nach den Gefrierpunktsbestimmungen von Beckmann[1]) sowie nach den Resultaten, welche von dem gleichen Forscher[2]) nach der Siedemethode mit anderen einbasischen organischen Säuren, wie Benzoësäure, Salicylsäure usw. erhalten sind, und einen sicheren Analogieschluß gestatten, ist Essigsäure in Benzollösung fast bimolekular, in Dampfform dagegen, wo sich ihr Dissoziationszustand nach einer von Gibbs angegebenen Formel sehr genau berechnen läßt, ist sie erheblich stärker in die normalen Moleküle dissoziiert befunden worden.

Wie sich nun die Dampfspannungen einer Lösung von Eisessig in Benzol gestalten, hat Nernst[3]) bereits eingehend untersucht. Seine Berechnungen gründen sich auf die beobachteten Siedepunktsveränderungen, die sich bei einem Siedeversuch im Beckmannschen Apparat zeigen. So berechnet der Autor den Partialdruck der Essigsäure im Dampfraum, vermittels der latenten Verdampfungswärme die Änderung des Dampfdrucks des Benzols, ferner den Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle (ξ) im Dampf und schließlich den Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle (x) in der siedenden Lösung. In der folgenden Tabelle finden sich die von Nernst gefundenen

[1]) Zeitschr. phys. Chem, 2, 737 (1888); 22, 609 (1897).
[2]) Ebenda 6, 440 (1890).
[3]) Ebenda 8, 129 (1891),

Werte zusammengestellt; in derselben bezeichnet g die Anzahl der Gramme Eisessig in der siedenden Lösung, bezogen auf 100 g Benzol, ferner Δ die Siedepunktsveränderung, die bei dem jeweiligen Versuch gegen das reine Lösungsmittel beobachtet wird.

I g	II Δ	III x	IV ξ	V α
0,150	— 0,070	0,20	0,87	1,874
0,663	— 0,139	0,10	0,70	1,256
1,64	— 0,152	0,065	0,60	0,952
1,87	— 0,155	0,061	0,58	0,930
2,60	— 0,132	0,055	0,54	0,848
4,13	— 0,066	0,042	0,48	0,757
5,00	+ 0,032	0,038	0,47	0,685
6,83	+ 0,063	0,033	0,40	0,705
7,53	+ 0,118	0,031	0,38	0,691
8,42	+ 0,180	0,029	0,36	0,679

Mit Hilfe dieser von Nernst mitgeteilten Werte läßt sich nun nach dem im Folgenden zu entwickelnden Formelgang α berechnen.

Die Bedeutung der Zeichen sei vorausgenommen.

K = molekulare Siedepunktserhöhung für Benzol (nach Nernst = 26,7).

Δ = Siedepunktserhöhung, die bei dem jeweiligen Versuch gegen das reine Lösungsmittel beobachtet wird.

g = Anzahl der Gramme Eisessig in der siedenden Lösung, bezogen auf 100 g Benzol.

g′ = Anzahl der Gramme Eisessig in dem kondensierten Dampf, bezogen auf 100 g Benzol.

m_1 = Molekulargewicht der einfachen Eisessigmoleküle (= 60).

n_1 = Anzahl dieser Moleküle in der siedenden Lösung.

n'_1 = Anzahl derselben Moleküle in dem kondensierten Dampf.

} ausgedrückt in Molen und bezogen auf 100 g Benzol.

m_2 = Molekulargewicht der doppelten Eisessigmoleküle (= 120).

n_2 = Anzahl dieser Moleküle in der siedenden Lösung.

n'_2 = Anzahl derselben Moleküle in dem kondensierten Dampf.

} ausgedrückt in Molen und bezogen auf 100 g Benzol.

x = Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle in der siedenden Flüssigkeit.

ξ = Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle im Dampf.

α =, wie bereits gesagt, das Verhältnis $\frac{g'}{g}$ d. h. das Gewichtsverhältnis der Konzentrationen des Eisessigs im Dampf und in der siedenden Lösung.

Nun ist also:

$$(1)\quad \Delta = K\,[(n_1 + n_2) - (n'_1 + n'_2)]$$

ferner

$$(2a)\qquad n_1 + n_2 = \frac{g}{m_2}(1 + x)$$

und

$$(2b)\qquad n'_1 + n'_2 = \frac{g'}{m_2}(1 + \xi).$$

Mit Hilfe von (2a) und (2b) wird aus (1)

$$(3a)\quad \Delta = \frac{K}{m_2}[g(1 + x) - g'(1 + \xi)],$$

oder

$$(3b)\quad \Delta = \frac{Kg}{m_2}[(1 + x) - \alpha(1 + \xi)].$$

Dies gibt umgeformt

$$(4a)\quad 1 + \xi = \frac{1}{g'}\left[g(1 + x) - \frac{m_2 \Delta}{K}\right],$$

oder mit α ausgedrückt

$$(4b)\quad 1 + \xi = \frac{1}{\alpha}\left[(1 + x) - \frac{m_2 \Delta}{Kg}\right].$$

Aus der Umformung endlich

$$(4c)\qquad \alpha = \frac{1}{1 + \xi}\left[(1 + x) - \frac{m_2 \Delta}{Kg}\right]$$

ist nun α für die verschiedenen Konzentrationen berechnet, und die Werte der voraufgehenden Tabelle in Kolumne V

angefügt. Diese theoretisch berechneten α-Größen konnten nun in dem neuen Apparat direkt bestimmt werden. Eine Kontrolle der also errechneten durch die gefundenen α-Werte erscheint aber um so wichtiger, als Nernst die nur „angenäherte" Kenntnis von x herleitet aus den Gefrierpunktsbeobachtungen von Eisessig in Benzol sowie besonders aus den Siedepunktsbestimmungen, welche Beckmann an der Benzoësäure angestellt hat.

Bei der Ausführung der Messungen wurde das Hauptaugenmerk auf Anwendung reiner vor allem aber möglichst wasserfreier Substanzen gerichtet. Das reine, kristallisierbare Benzol von Merck, Darmstadt, wurde durch 24 Stunden langes Durchsaugen von über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrockneter Luft von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit. Der verwendete molekulare Eisessig war nach dem bereits früher angeführten Verfahren gereinigt.

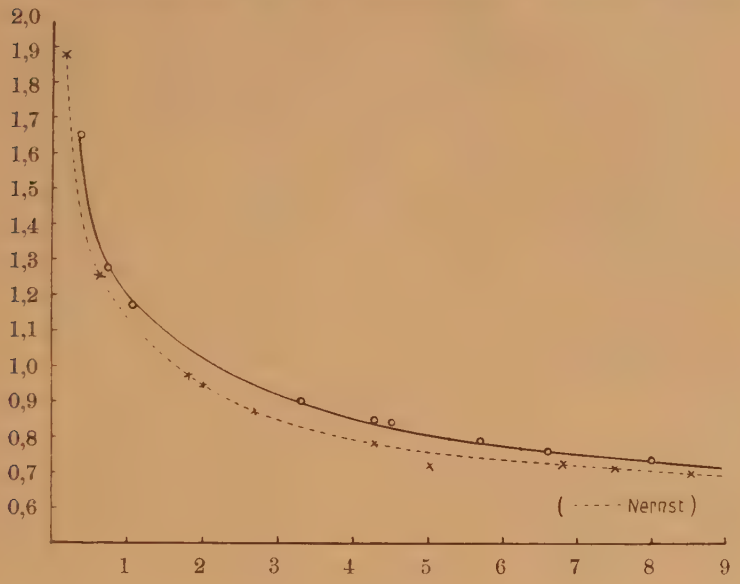
Als Titrierflüssigkeit bei der Bestimmung der Konzentrationen diente $\frac{n}{10}$-Kalilauge.

Eine größere Versuchsserie ergab folgende Resultate.

g'	g	α
0,554	0,336	1,648
0,874	0,690	1,266
1,220	1,070	1,140
1,970	2,048	0,962
2,764	3,177	0,870
3,390	4,172	0,812
3,476	4,326	0,803
4,334	5,670	0,764
4,938	6,678	0,739
5,597	8,005	0,699

Die folgende graphische Darstellung läßt erkennen, wie gut die direkt gefundenen Werte für α mit den nach Nernst

berechneten übereinstimmen. — Auf der Abszisse sind die Größen der Konzentrationen, auf der Ordinate die α-Werte aufgetragen.



Figur 6.

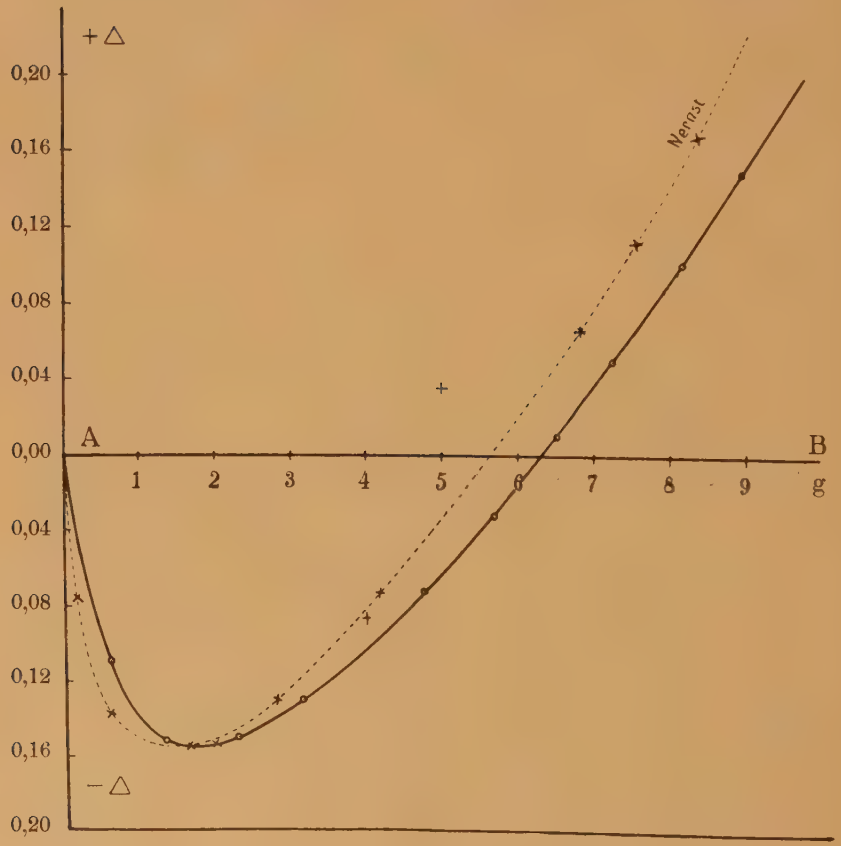
Auch die von Nernst beobachteten A-Werte wurden bei dieser Gelegenheit durch einen erneuten Versuch bestätigt.

Die Essigsäure wurde in der von Beckmann[1]) für Flüssigkeiten vorgeschlagenen Weise mit Hilfe eines Pyknometers in das siedende Benzol sukzessive eingeführt.

Um von dem Einfluß der Barometerschwankungen völlig frei zu sein, siedete während des ganzen Versuchs reines Benzol in einem zweiten Apparat. Jedoch war in dieser Hinsicht eine Korrektur nicht anzubringen, da der Barometerstand während der Versuchszeit konstant blieb. Nach beendetem Versuche wurde die Lösung zurückgewogen; nach Abzug der hinzugefügten Substanz waren von 19,46 g Benzol 0,41 g verdampft, sodaß nur 19,05 g in Rechnung zu ziehen waren.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 4, 548 (1889).

g Eisessig	g Benzol	g Eisessig auf 100 g Benzol	Δ
0,1212	19,05	0,64	— 0,116
0,2729	19,05	1,43	— 0,152
0,4356	19,05	2,29	— 0,152
0,5907	19,05	3,10	— 0,131
0,7470	19,05	3,92	— 0,090
0,9079	19,05	4,77	— 0,072
1,0718	19,05	5,63	— 0,032
1,2308	19,05	6,46	+ 0,007
1,3908	19,05	7,30	+ 0,051
1,5536	19,05	8,16	+ 0,100
1,7199	19,05	9,03	+ 1,149



Figur 7.

Wie die obige graphische Darstellung zeigt, stimmen die erhaltenen Siedepunktsdifferenzen mit den von Nernst beobachteten gut überein. Auf der Ordinate sind die Δ-Werte, auf der Abszisse die Konzentrationen aufgetragen.

Setzen wir in der Formel (3) für g und g' a ein, so bekommen wir eine Gleichung

$$\Delta = \frac{Kg}{m_2}\,[(1+x)-a(1+\xi)],$$

die uns aus den beobachteten Daten (Δ und a) den Wert von x zu berechnen erlaubt, indem wir für ξ die von Nernst (l. c.) berechneten Werte aus der Kurve Fig. 8 (S. 94) entnehmen.

Es ist also $1+x=\frac{\Delta m_2}{Kg}+a(1+\xi)$.

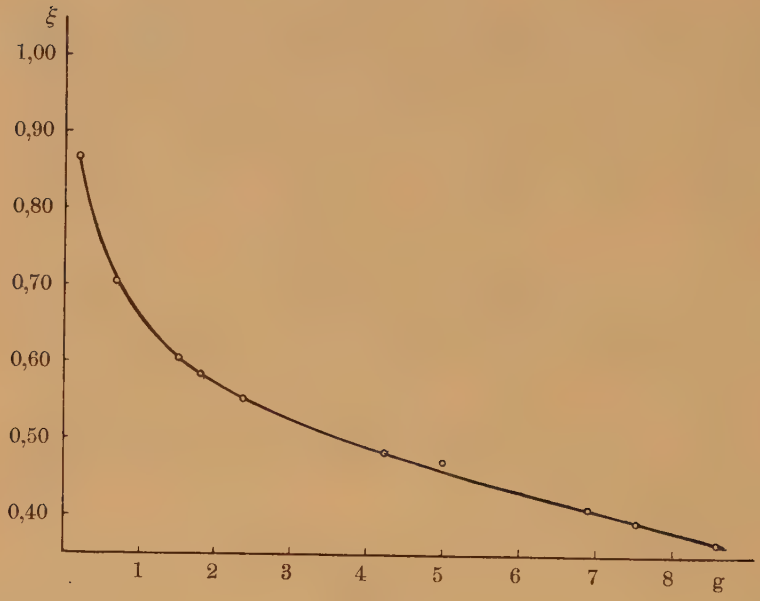
Das zu einer bestimmten Konzentration gehörige mittlere Molekulargewicht der Essigsäure in der Lösung folgt nun aus der Gleichung: $M=\frac{m_2}{1+x}$.

Mithin ist ein Weg gegeben, M für die verschiedenen Konzentrationen unabhängig von den Beobachtungen von Nernst zu bestimmen, da sich die Bestimmung der Werte von ξ nicht auf die ausgeführten Siedepunktserhöhungen stützt.

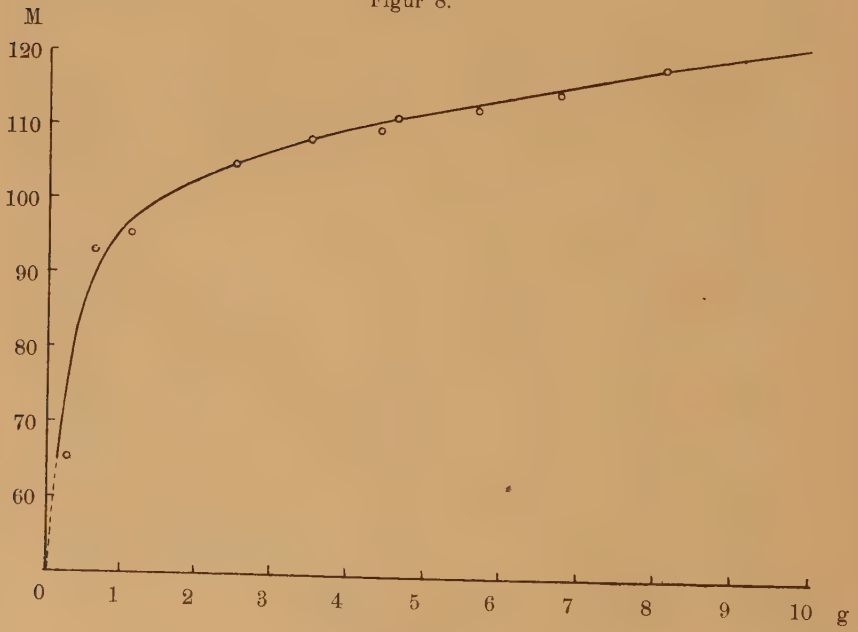
Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

g	g'	a	Δ	ξ	x	M
0,336	0,554	1,648	— 0,080	0,78	0,821	65,90
0,690	0,874	1,266	— 0,120	0,68	0,305	91,95
1,070	1,220	1,140	— 0,139	0,64	0,263	95,01
2,048	1,970	0,962	— 0,156	0,57	0,155	103,87
3,177	2,764	0,870	— 0,128	0,51	0,126	106,57
4,172	3,390	0,812	— 0,092	0,48	0,099	109,16
4,326	3,476	0,803	— 0,085	0,47	0,088	110,39
5,670	4,334	0,764	— 0,030	0,43	0,068	112,36
6,678	4,938	0,739	+ 0,020	0,40	0,049	114,39
8,005	5,597	0,699	+ 0,093	0,37	0,012	118,58

Die Änderung des Molekulargewichts mit der Konzentration veranschaulicht Kurve Fig. 9 auf folgender Seite.



Figur 8.



Figur 9.

Zusammenfassung.

Die in vorliegender Arbeit angestellten Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt:

1. Chinolin erwies sich bei der Bestimmung von Zinkchlorid, Zinkjodid, Zinkbromid, Cadmiumchlorid, Cadmiumjodid, Cadmiumbromid als vorzügliches Lösungsmittel. Die gefundenen Molekulargewichte dieser Salze differieren nur ganz gering von den theoretisch berechneten.

2. Kupferchlorür zeigt in Chinolin ein im Verhältnis zur Konzentration der Lösung wachsendes Molekulargewicht; es schwankt zwischen dem einfachen und doppelten Wert.

3. Cobaltchlorür, Cobaltbromür, Nickelchlorür und Nickelbromür besitzen in Chinolin einfaches Molekulargewicht. Mit zunehmender Konzentration zeigt sich besonders bei den Cobaltsalzen eine freilich nur schwache Neigung zur Polymerisation.

4. Die Überführung von Cobaltchlorür und Cobaltbromür in ihre nicht hygroskopischen Chinolinadditionsprodukte erwies sich als eine vorzügliche Methode. Sie dürfte überall da mit Erfolg anzuwenden sein, wo stark hygroskopische Körper in Lösungsmittel bestimmt werden sollen, mit denen sie gut isolierbare Additionsprodukte bilden.

5. Natriumstearat und Natriumpalmitat besitzen das von Krafft, Smits und Donnan in Wasser konstatierte anormale Verhalten auch in Chinolin.

6. Lithiumacetat, Bleiacetat, Wismuthacetat, Baryumacetat haben in Eisessig normales Molekulargewicht.

Natrium- und Kaliumacetat lassen ein nur wenig zu niedriges Molekulargewicht beobachten, das auf eine minimale elektrolytische Dissoziation schließen läßt.

Auf eine geringe Assoziation deuten die in Eisessig zu hoch gefundenen Molekulargewichte von Calcium- und Strontiumacetat.

7. Die Siedemethode mit Chinolin, Anilin, Phenol und p-Toluidin als Lösungsmittel ist entgegen der Ansicht von W. Vaubel wohl geeignet, die Molekulargröße des Indigo zu bestimmen.

8. Indigo zeigt sowohl nach den ebullioskopischen Versuchen in Chinolin, Anilin, Phenol und p-Toluidin als auch nach den Gefrierpunktsbestimmungen in Anilin und Phenol einfaches Molekulargewicht. Die doppelte Molekulargröße war dagegen allein bei dem Gefrierversuche in p-Toluidin zu konstatieren.

9. Die von Beckmann und Stock u. a. gefundene Molekulargröße J_2 für Jod ist auch hier bestätigt worden.

10. Der Flüchtigkeitsfaktor (α) von Jod wurde in einem neuen Apparat für Benzol, Essigester, Methylal, Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform neu bestimmt. Bei den ersten drei Lösungsmitteln ist α ungeachtet der Konzentration eine konstante Größe, während bei den beiden letzteren α mit steigendem Prozentgehalt ein wenig sinkt.

11. Die α-Werte für Eisessig in Benzol wurden direkt bestimmt; sie bestätigen die nach den Nernstschen Angaben berechneten.

12. Mit Hilfe der beobachteten Siedepunktsdifferenzen von Eisessig in Benzol und der direkt bestimmten Größen für α konnte der nach Nernst nur „angenähert“ bekannte Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle Eisessig in siedendem Benzol korrigiert werden.

13. Das gefundene Molekulargewicht des Eisessigs in Benzol schwankt je nach der Konzentration zwischen 60 und 120.

14. Es wurden im Verlauf der Arbeit die molekularen Siedepunktserhöhungen folgender Lösungsmittel neu bestimmt:

Lösungsmittel	Verwendete gelöste Substanzen	K
Benzol	Benzil	25,7
Chinolin	Anthrachinon, Benzil, Benzoin, Phenanthrenchinon	56,1
Chloroform	Benzil	38,8
Eisessig	Benzil, Benzoin, Diphenylamin	29,9
Essigester	Benzil	27,9
Kohlenstofftetrachlorid	Benzil	48,8
Methylal	Benzil	20,4
Phenol	Benzil, Triphenylmethan	34,4
p-Toluidin	Benzil, Diphenylamin	41,4

Lebenslauf.

Ich, Werner Gabel, evangelischer Konfession, wurde am 9. Januar 1878 zu Magdeburg als Sohn des Kaufmanns Gustav Gabel geboren. Meine Schulbildung genoß ich in meiner Vaterstadt auf dem König Wilhelm-Gymnasium und auf dem Königlichen Domgymnasium; letzteres verließ ich Michaelis 1895 mit dem Berechtigungsschein für den einjährig-freiwilligen Militärdienst, um meine Lehre in der Löwenapotheke des Herrn Dr. Otto Krause, ebenfalls in Magdeburg, zu beginnen. Ostern 1899 bestand ich das Gehilfenexamen mit dem Prädikat I. Nach der Konditionszeit, die ich in London, Paris, Beaulieu-s-Mer, Kissingen und Frankfurt a. M. verbrachte, bezog ich Oktober 1902 die Universität Leipzig, der ich seit dieser Zeit ununterbrochen angehöre. Ostern 1904 unterzog ich mich der Staatsprüfung für Apotheker und bestand dieselbe mit Note I. Im Sommer darauf erledigte ich das anorganische und im folgenden Dezember das organische Verbandsexamen.

Ich hörte Vorlesungen bei den Herren Professoren und Dozenten: Beck, Beckmann, Boehm, Brahn, Chun, Correns, Deussen, O. Fischer, Hantzsch, Marshall, Miehe, Pfeffer, Rolly, Wiener.

Praktisch arbeitete ich in den Laboratorien der Herren Professoren Beckmann, Boehm, Ostwald, Pfeffer, Wiener.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.